



⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 41 23 469 A 1

⑯ Aktenzeichen: P 41 23 469.3
⑯ Anmeldetag: 16. 7. 91
⑯ Offenlegungstag: 21. 1. 93

⑯ Int. Cl. 5:
A 01 N 25/32
A 01 N 43/50
A 01 N 43/54
A 01 N 43/66
A 01 N 47/36
A 01 N 43/56
A 01 N 43/80
A 01 N 43/647
A 01 N 43/74
A 01 N 43/82

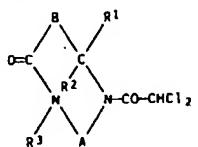
DE 41 23 469 A 1

⑯ Anmelder:
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

⑯ Erfinder:
Landes, Andreas, Dr., 6703 Limburgerhof, DE;
Walter, Helmut, Dr., 6719 Obrigheim, DE;
Hamprecht, Gerhard, Dr., 6940 Weinheim, DE

⑯ Herbicide Mittel, die N-Dichloracetyl-Diazacycloalkane als antagonistische Verbindungen enthalten

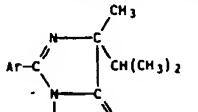
⑯ Herbicide Mittel, enthaltend ein N-Dichloracetyl-diazacycloalkan I



I

(A = ggf. subst. Alkylenkette mit 1 bis 4 Gliedern; B = chemische Bindung oder ggf. subst. Alkylenkette mit 2 bis 4 Gliedern; R¹ = H, CH₃, C₂H₅; R², R³ = H, CH₃, wenn B eine chemische Bindung ist; R⁴, R⁵ = gemeinsam eine chemische Bindung, wenn B eine Alkylenkette ist) und mindestens einen herbiziden Wirkstoff aus der Gruppe der

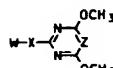
A) Imidazolin-Derivate II



II,

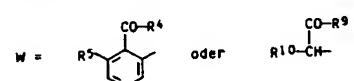
(Ar = 2-COOCH₃, 4-CH₃-phenyl, 2-COOCH₃-5-CH₃-phenyl, 3-COO^{NH} NH₃ pyrid-2-yl, 3-COOH-chinolin-2-yl, 3-COOH-5-CH₃-pyrid-2-yl, 3-COOH-5-C₂H₅-pyrid-5-yl)

B) Pyrimidin- und Triazinderivate III



III,

(x = 0, 5; Z = N, CH;



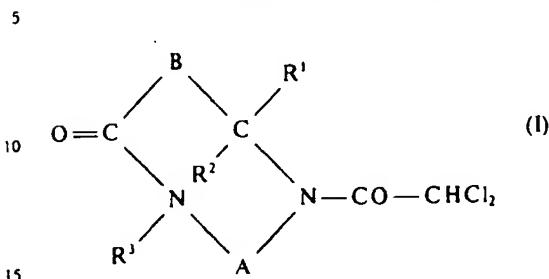
R⁴ = H, ggf. subst. Pyrrolyl, Pyrazolyl, Imidazolyl oder Triazolyl, Succinyliminoxy, -OR⁶ oder -O-N=CR⁷R⁸; R⁶ = H, Alkaliometallatom, 1/2 Erdalkalimetallatom, ggf. subst. Ammonium, ggf. subst. Cycloalkyl, ggf. subst. C₁-C₁₀-Alkyl, in 2-Position durch Alkoxyimino, Alkenyloxyimino, Halogenalkyloxyimino oder Benzylamino substituiertes C₂-C₆-Alkyl, ggf. subst. C₃-C₆-Alkenyl, ggf. subst. C₃-C₆-Alkynyl, ggf. subst. Phenyl; R⁷, R⁸ = Phenyl, ggf. subst. C₁-C₂₀-Alkyl oder zusammen eine ggf. subst. C₃-C₁₂-Alkylenkette; R⁵ = H, Halogen, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, CHO, C₁-C₈-Alkoxykarbonyl, ggf. subst. C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkynyl, C₃-C₆-Alkenyloxy oder C₃-C₆-Alkyloxy, ggf. subst. Phenyl oder Phenoxy, ggf. subst. Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkylthio)...

BEST AVAILABLE COPY

DE 41 23 469 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft herbizide Mittel, enthaltend mindestens ein antagonistisch wirksames N-Dichloracetyl-diazacycloankan der allgemeinen Formel I



in der die Variablen die folgende Bedeutung haben:

A eine Alkylenkette mit 1 bis 4 Gliedern, wobei jede Methylengruppe noch eine oder zwei Methylgruppen tragen kann;

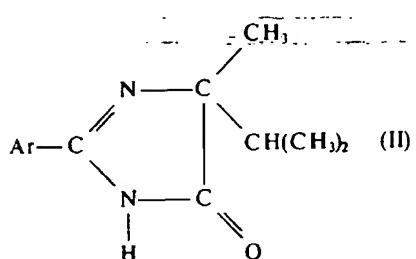
B eine chemische Bindung oder eine Alkylenkette mit 2 bis 4 Gliedern, wobei jede Methylengruppe noch eine oder zwei Methyl- oder Methoxygruppen tragen kann;

R¹ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl;

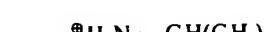
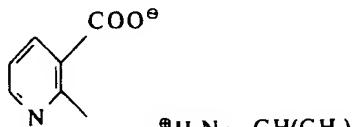
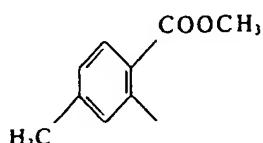
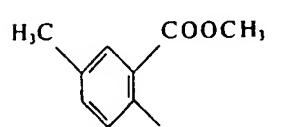
R², R³ Wasserstoff oder Methyl, wenn B eine chemische Bindung bedeutet oder

R² und R³ gemeinsam eine chemische Bindung, wenn für B eine Alkylenkette steht, und mindestens einen herbiziden Wirkstoff aus der Gruppe der

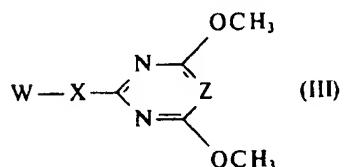
A) Imidazolin-Derivate der allgemeinen Formel II



in der Ar für einen der folgenden aromatischen oder heteroaromatischen Reste steht:



B) Pyrimidin- und Triazinderivate der allgemeinen Formel III



in der die Variablen die folgende Bedeutung haben:

Z=N- oder =CH-,

X Sauerstoff oder Schwefel und

W einen Rest



wobei die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

10

 R^4 Wasserstoff,die Pyrrolgruppe, die Pyrazolgruppe, die Imidazolgruppe oder eine Triazolgruppe, wobei diese Heterocyclen noch einen oder zwei Reste tragen können, ausgewählt aus einer Gruppe bestehend aus Halogen, C_1-C_4 -Alkyl, partiell oder vollständig halogeniertes C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, partiell oder vollständig halogeniertes C_1-C_4 -Alkoxy und C_1-C_4 -Alkylthio, und wobei die Heterocyclen zusätzlich noch so viele Halogenatome tragen kann, wie substituierbar C-Atome vorhanden sind;

15

die Succinyliminoxygruppe, ein Rest $-\text{OR}^6$ oder $-\text{O}-\text{N}=\text{CR}^7\text{R}^8$, wobei R^6 Wasserstoff, ein Alkalimetallatom, ein Äquivalent eines Erdalkalimetallatoms ein Ammonium, das ein bis drei C_1-C_4 -Alkylgruppen tragen kann,

15

eine C_3-C_{12} -Cycloalkylgruppe, die noch einen bis drei Alkylreste tragen kann,

20

eine C_1-C_{10} -Alkylgruppe, die unsubstituiert oder mit 1 bis 5 Halogenatomen substituiert sein kann und die noch einen der folgenden Reste tragen kann: Cyano, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Alkylthio, C_1-C_4 -Alkylcarbonyl, C_1-C_8 -Alkoxy carbonyl, C_3-C_{12} -Cycloalkyl, Phenyl, Phenoxy, Phenylcarbonyl oder einen 5-gliedrigen Heteroaromat mit einem bis drei Stickstoffatomen als Heteroatomen, wobei nicht alle drei Stickstoffatome gleichzeitig benachbart sein können, und wobei die aromatischen und heteroaromatischen Reste ihrerseits noch einen bis drei Substituenten tragen können, ausgewählt aus einer Gruppe bestehend aus Halogen, C_1-C_4 -Alkyl, partiell oder vollständig halogeniertem Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, partiell oder vollständig halogeniertem C_1-C_4 -Alkoxy und C_1-C_4 -Alkylthio und wobei die aromatischen und heteroaromatischen Reste zusätzlich noch so viele Halogenatome tragen können, daß die Gesamtzahl ihrer Substituenten 4 oder 5 beträgt,

25

eine C_2-C_6 -Alkylgruppe, welche in der 2-Position einen der folgenden Reste trägt: C_1-C_6 -Alkoxyimino, C_3-C_6 -Alkenyloxyimino, partiell oder vollständig halogeniertes C_3-C_6 -Alkenyloxyimino, oder Benzyloxyimino,

30

eine C_3-C_6 -Alkenyl- oder eine C_3-C_6 -Alkinylgruppe, die beide noch ein bis fünf Halogenatome tragen können, oder die Phenylgruppe, die einen bis drei Reste tragen kann, ausgewählt aus einer Gruppe bestehend aus Halogen, C_1-C_4 -Alkyl und C_1-C_4 -Alkoxy, wobei die Phenylgruppe zusätzlich noch so viele Halogenatome tragen kann, daß die Gesamtzahl der Reste 4 oder 5 beträgt, und

35

 R^7, R^8 die Phenylgruppe oder eine C_1-C_{20} -Alkylgruppe, die noch einen Phenyl-, C_1-C_4 -Alkoxy- oder C_1-C_4 -Alkylthiorest tragen kann, oder R^7 und R^8 zusammen eine C_3-C_{12} -Alkenylkette, die noch einen bis drei C_1-C_4 -Alkylreste tragen kann;

40

 R^5 Wasserstoff, Halogen, partiell oder vollständig halogeniertes C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy oder vollständig halogeniertes C_1-C_4 -Alkoxy, Formyl, C_1-C_8 -Alkoxy carbonyl, eine C_3-C_6 -Alkenyl, C_3-C_6 -Alkinyl-, C_3-C_6 -Alkenyloxy- oder C_3-C_6 -Alkinyloxygruppe, wobei diese 4 Gruppen jeweils noch 1 bis 5 Halogenatome tragen können;

45

die Phenyl- oder die Phenoxygruppe, wobei die aromatischen Substituenten noch einen bis drei Reste tragen können, ausgewählt aus einer Gruppe bestehend aus Nitro, Cyano, Halogen, C_3-C_6 -Alkenyl, C_3-C_6 -Alkenyloxy, C_3-C_6 -Alkinyl und C_3-C_6 -Alkinyloxy, wobei die letztgenannten 4 Reste noch zusätzlich ein bis fünf Halogenatome tragen können, C_3-C_8 -Cycloalkyl, das noch eine bis drei C_1-C_4 -Alkylgruppen tragen kann, C_1-C_4 -Alkylthio, C_1-C_{10} -Alkoxy carbonyl, Di-(C_1-C_4 -alkyl)amino, C_1-C_{10} -Alkyl, C_1-C_{10} -Alkoxy, wobei die Alkyl- und Alkoxyreste noch einen der folgenden Reste tragen können: Halogen, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Alkylthio, Phenyl oder Phenoxy, wobei die aromatischen Reste ihrerseits noch einen bis drei Substituenten, ausgewählt aus einer Gruppe bestehend aus Halogen, C_1-C_4 -Alkyl, partiell oder vollständig halogeniertem C_1-C_4 -Alkyl, partiell oder vollständig halogeniertem C_1-C_4 -Alkoxy und C_1-C_4 -Alkylthio, und zusätzlich so vielen Halogenatomen, daß die Gesamtzahl ihrer Substituenten 4 oder 5 beträgt, tragen können, und wobei die Alkyl- und Alkoxyreste zusätzlich noch so viele Halogenatome tragen können, daß die Gesamtzahl ihrer Reste 2, 3, 4 oder 5 beträgt, sowie

50

Phenoxy, das noch einen bis drei Reste tragen kann, ausgewählt aus einer Gruppe bestehend aus Halogen, C_1-C_4 -Alkyl, partiell oder vollständig halogeniertem C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, partiell oder vollständig halogeniertem C_1-C_4 -Alkoxy und C_1-C_4 -Alkylthio, und das zusätzlich noch so viele Halogenatome tragen kann, daß die Gesamtzahl der Reste 4 oder 5 beträgt,

55

und wobei die Phenyl- und die Phenoxygruppe noch so viele Halogenatome tragen können, daß die Gesamtzahl ihrer Substituenten 4 oder 5 beträgt;

60

die Thienylgruppe, die noch einen bis drei Reste tragen kann, ausgewählt aus einer Gruppe bestehend aus Nitro, Halogen, C_1-C_4 -Alkyl und partiell oder vollständig halogeniertem C_1-C_2 -Halogenalkyl;

65

die Pyrazolgruppe, die Imidazolgruppe, die Oxazolgruppe, die Thiazolgruppe, die Isoxazolgruppe, die Isothiazolgruppe, eine Triazolgruppe, eine Oxadiazol- oder Thiadiazolgruppe, wobei die genannten Heteroaromataten an jedem substituierbaren C-Atom noch einen Rest tragen können, ausgewählt aus einer Gruppe bestehend aus Nitro, Cyano, Halogen, C_1-C_4 -Alkyl-, partiell oder vollständig halogeniertes

C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Alkylthio und Phenyl, das seinerseits noch ein bis drei Halogenatome und/oder Methylgruppen tragen kann;

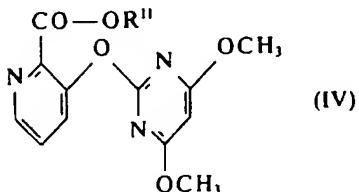
R₉ Wasserstoff, C₁–C₁₀-Alkoxy, partiell oder vollständig halogeniertes C₁–C₄-Alkoxy, C₃–C₆-Alkenyloxy oder C₃–C₆-Alkinyloxy, C₁–C₄-Alkoxy-C₁–C₄-alkoxy, C₁–C₄-Alkoxy carbonyl-C₁–C₄-alkoxy, C₁–C₄-Alkyliminoxy, C₃–C₁₂-Cycloalkyloxy, Phenoxy oder Benzyloxy, wobei die Phenylgruppe jeweils noch einen bis drei Reste tragen kann, ausgewählt aus einer Gruppe bestehend aus C₁–C₄-Alkyl und C₁–C₄-Alkoxy;

R^{10} eine C_1-C_{10} -Alkylgruppe, die unsubstituiert oder mit 1 bis 5 Halogenatomen substituiert sein kann und die noch einen bis drei Reste tragen kann, ausgewählt aus einer Gruppe bestehend aus Halogen, Cyano, Hydroxyl, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkylthio- C_1-C_4 -alkyl, C_3-C_6 -Cycloalkyl, Thiaryl oder Phenyl, das seinerseits noch einen bis drei Substituenten tragen kann, ausgewählt aus einer Gruppe bestehend aus Halogen, C_1-C_4 -Alkyl und C_1-C_4 -Alkoxy;

eine $C_3 - C_{12}$ -Cycloalkylgruppe, die noch einen bis drei $C_1 - C_4$ -Alkylreste tragen kann;

sowie die landwirtschaftlich brauchbaren Salze der Verbindungen III;

C) Picolinsäurederivate der allgemeinen Formel IV



in der R¹¹ die folgende Bedeutung hat:

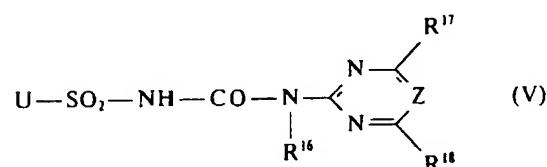
Wasserstoff, eine $C_1 - C_{10}$ -Alkylgruppe, eine $C_3 - C_6$ -Alkenylgruppe, eine $C_3 - C_6$ -Alkinylgruppe, eine Alkalimetallatom, ein Äquivalent eines Erdalkalimetallatoms, ein Ammoniumionen, das ein bis drei $C_1 - C_4$ -Alkylgruppen tragen kann, einen Rest $-(CH_2)_n-CHR^{12}R^{13}$ oder einen Rest $-N=CR^{14}R^{15}$, mit R^{12} Wasserstoff oder Alkyl;

R¹³ Hydroxyl, Cyano, Halogen, C₁–C₄-Alkoxy, C₁–C₄-Alkylthio, Acetyl, C₁–C₄-Alkoxy carbonyl, partiell oder vollständig halogeniertes Acetoxy, Di-(C₁–C₄)-alkylamino, C₁–C₄-Alkylsulfonyl, Methylsulfonyloxy, Phenoxy, Phenylthio, Benzoyl, Pivaloyl, Naphthyl, Pyridyl, Phenyl, das noch einen oder zwei Nitro-, Halogen-, C₁–C₄-Alkyl-, C₁–C₄-Alkoxy-, Phenoxy- und/oder C₁–C₄-Alkoxy carbonylreste tragen kann oder Aminocarbonyl, das am Stickstoffatom einen oder zwei der folgenden Reste tragen kann: C₂–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Alkenyl und/oder Phenyl;

$R^{14}, R^{15} C_1-C_4$ -Alkyl oder R^{14} und R^{15} zusammen eine C_3-C_8 -Alkylenkette;

γ 0, 1 oder 2,

D) der (Hetero)aryl-Sulfonylharnstoffe der allgemeinen Formel V



wobei die Variablen die folgende Bedeutung haben:

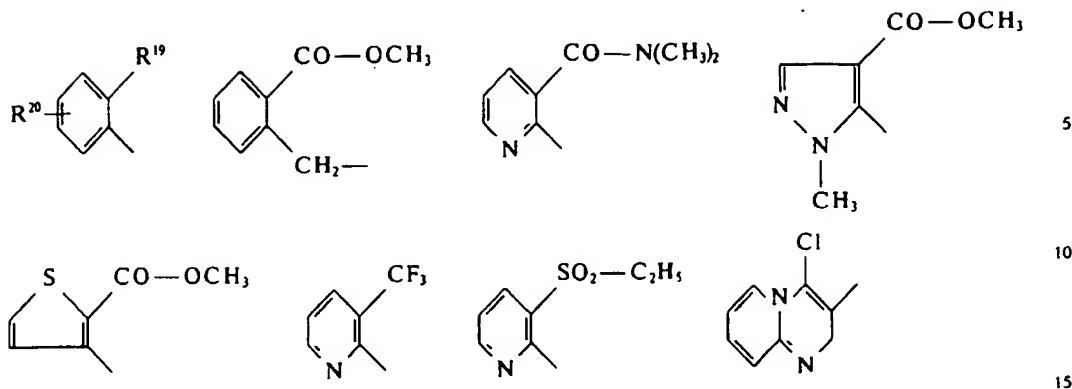
R¹⁶ Wasserstoff oder Methyl;

R¹⁷ Fluor, Chlor, Methyl, Methoxy, Difluormethoxy, Methylamino oder Dimethylamino;

R¹⁸ Methyl, Trifluormethyl, Methoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Chlordifluormethoxy, Ethoxy oder 2,2,2-Trifluorethoxy;

Z =CH- oder =N-;

U einer der folgenden Reste:



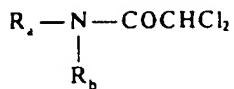
wobei R¹⁹ für Chlor, 2-Chlorethoxy, 2-Methoxyethoxy, Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl und R²⁰ für Wasserstoff, Halogen oder Methyl steht,

sowie die Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze der Verbindungen V.

Außerdem betrifft die Erfindung Verfahren zur selektiven Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs mit diesen herbiziden Mitteln.

N-Dichloracetyl-diazacyloalkane I sind bereits aus der EP-A 0 31 042, EP-A 0 65 724 und der EP-A 2 29 649 bekannt. In diesen Druckschriften und in Plant Physiol. Abstr. 26, 798 (1988) wird auch eine antagonistische Wirkung dieser Verbindungen auf Herbicide aus der Klasse der Acetanilide angegeben.

Außerdem ist aus Weed Technology 4, 337 (1990) bekannt, daß Mais durch Samenbeizung mit 5-Dichloracetyl-3,3,6-trimethyl-9-oxo-1,5-diazabicyclo-(4.3.0)nonan vor der herbiziden Wirkung von Sulfonharnstoffen geschützt werden kann. Des weiteren lehrt die EP-A 1 90 105, daß die herbizide Wirkung von N-(2-Methoxycarbonyl-1-phenylsulfonyl)-N'-(bis-difluormethoxy-pyrimidin-2-yl)-Harnstoff (Common name: Beacon) durch Dichloracetamide



wobei R_a und R_b unabhängig voneinander H, einen alicyclischen Kohlenwasserstoffrest oder R_a oder R_b ein Amin oder R_a und R_b zusammen mit dem N-Atom auch einen 5- bis 12-gliedrigen heterocyclischen Rest bedeuten, antidotisiert wird.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, Verbindungen zu finden, welche die Nachteile, die bei der Verwendung der obengenannten Herbizide der Formeln II, III, IV und V bestehen, zumindest so stark verringern, daß der Ernteertrag der Kulturpflanzen nicht mehr oder nicht nennenswert herabgesetzt wird.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Mittel gefunden.

Weiterhin wurden Verfahren zur kombinierten Behandlung von Pflanzenkulturen mit den antidotisch wirkenden Verbindungen I einerseits und den Herbiziden II, III, IV und/oder V andererseits gefunden, wobei es unerheblich ist, ob der herbizide Wirkstoff und die antidotische Verbindung gemeinsam oder getrennt formuliert und ausgebracht werden bzw. bei getrennter Ausbringung, in welcher Reihenfolge herbizider Wirkstoff und Antidot appliziert werden.

N-Dichloracetyl-diazacyloalkane I sind aus der EP-A 0 31 042, EP-A 0 65 724 und der EP-A 2 29 649 bekannt und nach den dort beschriebenen Verfahren herstellbar.

Verbindungen I, die antagonistisch auf Herbicide der Formel II, III, IV und V wirken können, sind beispielhaft in Tabelle 1 aufgeführt:

5

10

15

20

25

30

35

40

45

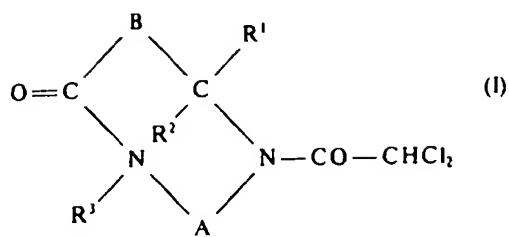
50

55

60

65

Tabelle 1



Nr.	A	B	R ¹	R ²	R ³	Fp. (°C)	
1.01	—CH ₂ CH ₂ —	—CH ₂ CH ₂ —	H	Bindung		110	
1.02	—CH ₂ CH ₂ —	—CH ₂ CH ₂ —	CH ₃	Bindung		119—121	
1.03	—CH ₂ CH ₂ —	—CH ₂ CH ₂ —	C ₂ H ₅	Bindung		Öl	
20	1.04	—CH ₂ CH ₂ CH ₂ —	—CH ₂ CH ₂ —	H	Bindung	130	
	1.05	—CH ₂ CH ₂ CH ₂ —	—CH ₂ CH ₂ —	CH ₃	Bindung	144—147	
	1.06	—CH ₂ CH ₂ CH ₂ —	—CH ₂ CH ₂ —	CH ₂ H ₅	Bindung	Öl	
	1.07	—CH ₂ CH ₂ —	—CH ₂ CH ₂ CH ₂ —	H	Bindung		
	1.08	—CH ₂ CH ₂ —	—CH ₂ CH ₂ CH ₂ —	CH ₃	Bindung	113—115	
25	1.09	—CH ₂ CH ₂ CH ₂ —	—CH ₂ CH ₂ CH ₂ —	CH ₃	Bindung	125	
	1.10	—CH ₂ C(CH ₃) ₂ —CH ₂ —	—CH ₂ CH ₂ —	CH ₃	Bindung	151—152	
	1.11	—CH ₂ CH ₂ C(CH ₃) ₂ —	—CH ₂ CH ₂ —	CH ₃	Bindung	162—164	
	1.12	—CH(isopropyl)—	Bindung	H	H	172—173	
	1.13	—CH(isopropyl)—	Bindung	CH ₃	H	198—199	
30	1.14	—CH(isopropyl)—	Bindung	CH ₃	H	114—115	
	1.15	1,1-Cyclohexyliden	Bindung	H	H	218	
	1.16	—CH(isopropyl)—	Bindung	H	H	CH(CH ₃) ₂	
	1.17	—CH(isopropyl)—	Bindung	CH ₃	CH ₃	H	
	1.18	—CH(tert.-butyl)—	Bindung	H	H	H	174—176
35	1.19	—CH(cyclohexyl)—	Bindung	H	H	H	209
	1.20	—CH(isopropyl)—	Bindung	H	H	CH ₃	
	1.21	—CH(tert.-butyl)—	Bindung	H	H	CH ₃	112
	1.22	—CH(cyclohexyl)—	Bindung	H	H	CH ₃	152
	1.23	—CH(tert.-butyl)—	Bindung	H	H	n-C ₄ H ₉	
40	1.24	—CH(tert.-butyl)—	Bindung	H	H	CH(CH ₃) ₂	
	1.25	—CH(isopropyl)—	Bindung	CH ₃	CH ₃	CH ₃	
	1.26	—CH ₂ CH ₂ —	Bindung	H	H	H	
	1.27	—CH ₂ CH ₂ —	Bindung	H	CH ₃	H	167—168
	1.28	—CH ₂ C(CH ₃) ₂ —CH ₂ —	Bindung	CH ₃	H	H	153—155
45	1.29	—CH ₂ CH ₂ —	Bindung	CH ₃	CH ₃	H	196—197
	1.30	—CH(CH ₃)—CH(CH ₃)—	Bindung	H	CH ₃	H	145—147
	1.31	1,2-Cyclohexyliden	Bindung	CH ₃	H	H	247—248
	1.32	—CH ₂ CH ₂ —	—CH(CH ₃)—CH ₂ —	H	Bindung		88—89
	1.33	—CH ₂ CH ₂ CH ₂ —	—CH(CH ₃)—CH ₂ —	H	Bindung		Öl
50	1.34	—CH ₂ C(CH ₃) ₂ —CH ₂ —	—CH(CH ₃)—CH ₂ —	H	Bindung		109—111
	1.35	—CH ₂ CH ₂ —	—CH(CH ₃)—CH ₂ CH ₂ —	CH ₃	Bindung		153—154
	1.36*	—CH(CH ₃)—CH ₂ —	—CH(CH ₃)—CH ₂ CH ₂ —	CH ₃	Bindung		180—182
		+ —CH ₂ —CH(CH ₃)—	—CH(CH ₃)—CH ₂ CH ₂ —	CH ₃	Bindung		
	1.37	—CH ₂ CH ₂ CH ₂ —	—CH(CH ₃)—CH ₂ CH ₂ —	CH ₃	Bindung		140—141
55	1.38	—CH ₂ C(CH ₃) ₂ —CH ₂ —	—CH(CH ₃)—CH ₂ CH ₂ —	CH ₃	Bindung		123—124
	1.39	—CH ₂ CH ₂ —	—CH ₂ CH ₂ C(CH ₃) ₂ —	H	Bindung		128—130
	1.40*	—CH(CH ₃)—CH ₂ —	—CH ₂ CH ₂ C(CH ₃) ₂ —	H	Bindung		124—126
		+ —CH ₂ —C(CH ₃)—	—CH ₂ CH ₂ C(CH ₃) ₂ —	H	Bindung		
	1.41	—CH ₂ C(CH ₃) ₂ —CH ₂ —	—CH ₂ CH ₂ C(CH ₃) ₂ —	H	Bindung		
60	1.42	—CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ —	—CH(CH ₃)—CH ₂ —	H	Bindung		
	1.43	—CH(CH ₃)—CH(CH ₃)—	—CH(CH ₃)—CH ₂ —	H	Bindung		
	1.44	—CH(CH ₃)—CH(CH ₃)—	—CH(CH ₃)—CH ₂ CH ₂ —	CH ₃	Bindung		

*) Gemisch aus beiden Isomeren.

65 Besonders gut geeignete Verbindungen der Formel I sind 4-Dichloracetyl-5-methyl-8-oxo-1,4-diazabicyclo-[3.3.0]-octan, 5-Dichloracetyl-6-methyl-9-oxo-1,5-diazabicyclo-[4.3.0]-nonan, 5-Dichloracetyl-3,3,6-trimethyl-9-oxa-1,5-diazabicyclo-[4.3.0]-nonan und 4-Dichloracetyl-5-methyl-8-oxo-1,4-diazabicyclo-[3.3.0]-octan.
Die N-Dichloracetyl-diazycloalkane I können ein oder mehrere Asymmetriezentren enthalten. Sie wirken als

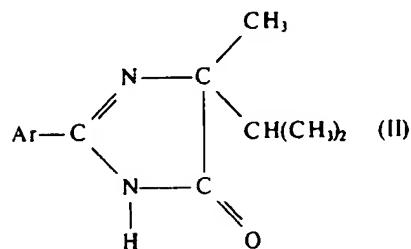
Racemate, wie sie bei den meisten Herstellungsverfahren anfallen, können gewünschtenfalls aber auch nach den hierfür üblichen Methoden, z. B. an einem optischen aktiven Adsorptionsmittel, in die reinen Isomeren aufgetrennt werden (vgl. auch EP-A 2 29 649).

Ganz besonders bevorzugt ist 5-Dichloracetyl-3,3,6-trimethyl-9-oxo-1,5-diazabicyclo-(4.3.0)nonan, und zwar sowohl als Racemat als auch als Enantiomeres mit S-Konfiguration am Brückenkopf-Kohlenstoffatom. 5

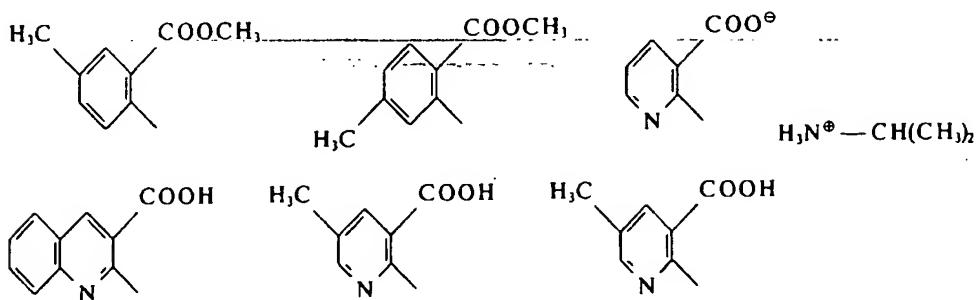
Die N-Dichloracetyl-diazacycloalkane I eignen sich als Antidots, um herbizide Wirkstoffe für Kulturpflanzen verträglicher zu machen. Sie wirken antagonistisch auf Herbicide aus der Gruppe der Imidazolin-Derivate II, der Pyrimidin- und Triazinderivate III, der Picolinsäurederivate IV und der (Hetero)aryl-Sulfonylharnstoffe V.

Als Kulturpflanzen kommen alle Pflanzen in Betracht, die gewünschte Ertragsstoffe (z. B. Samen, Wurzeln, Stengel, Knollen, Blätter, Blüten, Inhaltsstoffe wie Öle, Zucker, Stärke und Eiweiß) produzieren und zu diesem Zweck angebaut und gepflegt werden. Bevorzugte Kulturpflanzen sind Kulturhirse, Reis, Mais, Getreidearten (Weizen, Roggen, Gerste, Hafer), Baumwolle, Zuckerrüben, Zuckerrohr, Soja, Bohnen und Erbsen. 10

Herbizide Imidazolin-Derivate der Formel II



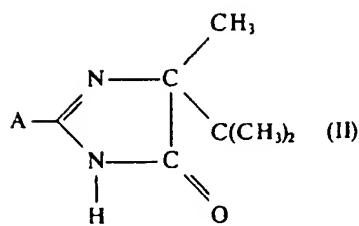
in der Ar für einen der folgenden aromatischen oder heteroaromatischen Reste steht:



sind aus der Literatur bekannt (z. B. DE-A 28 33 274, EP-A 0 41 623, EP-A 0 41 624, EP-A 0 95 104 und US-A 44 04 012 und nach den dort beschriebenen Methoden herstellbar. Sie dienen zur Bekämpfung von unerwünschten einjährigen Pflanzen. Die Verträglichkeit dieser bekannten Herbicide für Kulturpflanzen kann jedoch nicht immer voll befriedigen. 40

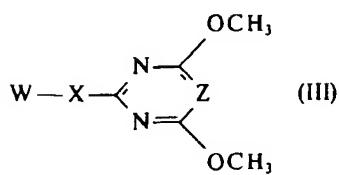
Spezielle Beispiele für herbizide Imidazolin-Derivate der Formel II, deren Kulturpflanzenverträglichkeit durch N-Dichloracetyl-diazacycloalkane I verbessert werden kann, sind in der folgenden Tabelle 2 aufgeführt. 45

Tabelle 2

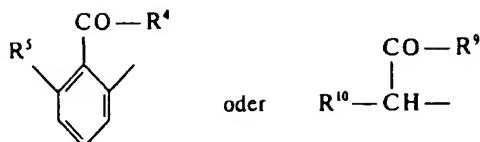


Verb.-Nr.	A	Literatur
2.01		DE-A 28 33 274
2.02		DE-A 28 33 274
2.03		EP 41 623 US 44 04 012
2.04		EP 41 623 EP 41 624
2.05		EP 41 623 EP 95 104
2.06		EP 41 623

Herbizide Pyrimidin- und Triazinderivate III



wobei X für Sauerstoff oder Schwefel, Z für =N— oder =CH— und W für



5

steht, sind aus der Literatur bekannt (vgl. z. B. EP-A 2 49 708, EP-A 2 87 072, EP-A 2 87 079, EP-A 3 15 889, EP-A 3 46 789, EP-A 3 47 811, EP-A 4 02-751, EP-A 4 14 058 und JP 88/258 467).

Die Substituenten R⁴, R⁵, R⁹ und R¹⁰ haben im einzelnen die folgende Bedeutung:

R⁴ Wasserstoff,

die Pyrrolgruppe, die Pyrazolgruppe, die Imidazolgruppe oder eine Triazolgruppe, wobei diese Heterocyclen noch einen oder zwei Reste tragen können, ausgewählt aus einer Gruppe bestehend aus Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom und Jod, insbesondere Fluor und Chlor sowie unverzweigtem oder verzweigtem C₁–C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl und 1,1-Dimethylethyl; partiell oder vollständig halogeniertes C₁–C₄-Alkyl, insbesondere C₁–C₂-Alkyl wie Chloromethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl, Chlordifluormethyl, 1-Fluorethyl, 2-Fluorethyl, 2,2-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Chlor-2-fluorethyl, 2-Chlor-2,2-difluorethyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethyl, 2,2,2-Trichlorethyl und Pentafluorethyl, vorzugsweise Trifluorethyl; C₁–C₄-Alkoxy wie Methoxy, Ethoxy, Propyloxy, 1-Methylethoxy, Butyloxy, 1-Methyl-propyloxy, 2-Methylpropyloxy und 1,1-Dimethylethoxy, vorzugsweise Methoxy und Ethoxy;

partiell oder vollständig halogeniertes C₁–C₄-Alkoxy, insbesondere C₁–C₂-Alkoxy wie Chlormethoxy, Dichlormethoxy, Trichlormethoxy, Fluormethoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Chlorfluormethoxy, Dichlorfluormethoxy, Chlordifluormethoxy, 1-Fluorethoxy, 2-Fluorethoxy, 2,2-Difluorethoxy, 2,2,2-Trifluorethoxy, 2-Chlor-2-fluorethoxy, 2-Chlor-2,2-difluorethoxy, 2,2,2-Dichlor-2-fluorethoxy, 2,2,2-Trichlorethoxy und Pentafluorethoxy, vorzugsweise Trifluormethoxy;

C₁–C₄-Alkylthio wie Methylthio, Ethylthio, Propylthio, 1-Methylethylthio, Butylthio, 1-Methyl-propylthio, 2-Methylpropylthio und 1,1-Dimethylethylthio, vorzugsweise Methylthio und Ethylthio; und wobei die Heterocyclen zusätzlich noch so viele Halogenatome wie Fluor, Chlor, Brom und Jod, insbesondere Fluor und Chlor, tragen können, wie substituierbare C-Atome vorhanden sind; die Succinyliminogruppe, ein Rest —OR⁶ oder —O—N=CR⁷R⁸, wobei

R⁶ Wasserstoff, ein Alkalimetallatom wie Natrium und Kalium, ein Äquivalent eines Erdalkalimetallatoms wie Magnesium und Calcium.

ein Ammoniumion, das ein bis drei unverzweigte oder verzweigte C₁–C₄-Alkylgruppen wie vorstehend genannt, insbesondere Methyl und Ethyl, tragen kann, z. B. Trimethylammonium und Triethylammonium; eine C₃–C₁₂-Cycloalkylgruppe wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl, insbesondere Cyclopropyl, Cyclopentyl und Cyclohexyl, wobei die Carbocyclen jeweils noch einen bis drei unverzweigte oder verzweigte C₁–C₄-Alkylreste wie vorstehend genannt, insbesondere Methyl und Ethyl, tragen können,

eine unverzweigte oder verzweigte C₁–C₁₀-Alkylgruppe, insbesondere eine C₁–C₆-Alkylgruppe wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methyl-propyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methyl-pentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl und 1-Ethyl-2-methylpropyl, vorzugsweise Methyl, Ethyl, Isopropyl und tert-Butyl, wobei die Alkylgruppe unsubstituiert oder mit 1 bis 5 Halogenatomen wie Fluor, Chlor, Brom und Jod, insbesondere Fluor und Chlor, substituiert sein kann und unabhängig von der Halogensubstitution noch einen der folgenden Reste tragen kann:

Cyano,

C₁–C₄-Alkoxy wie vorstehend genannt, insbesondere Methoxy und Ethoxy,

C₁–C₄-Alkylthio wie vorstehend genannt, insbesondere Methylthio und Ethylthio,

unverzweigtes oder verzweigtes C₁–C₄-Alkylcarbonyl wie Methylcarbonyl, Ethylcarbonyl, Propylcarbonyl, 1-Methylethyl-carbonyl, Butylcarbonyl, 1-Methylpropylcarbonyl, 2-Methylpropylcarbonyl und 1,1-Dimethylethylcarbonyl, insbesondere Methylcarbonyl und Ethylcarbonyl;

unverzweigtes oder verzweigtes C₁–C₈-Alkoxy carbonyl, insbesondere C₁–C₆-Alkoxy carbonyl wie Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n-Propyloxycarbonyl, 1-Methyl-ethoxycarbonyl, n-Butoxycarbonyl, 1-Methylpropyloxycarbonyl, 2-Methylpropyloxycarbonyl, 1,1-Dimethylethoxycarbonyl, n-Pentoxy carbonyl, 1-Methylbutyloxycarbonyl, 2-Methylbutyloxycarbonyl, 3-Methylbutyloxycarbonyl, 2,2-Dimethylpropyloxycarbonyl, 1-Ethylpropyloxycarbonyl, n-Hexoxycarbonyl, 1,1-Dimethylpropoxycarbonyl, 1,2-Dimethylpropyloxycarbonyl, 1-Methylpentyloxycarbonyl, 2-Methylpentyloxycarbonyl, 3-Methylpentyloxycarbonyl, 4-Methylpentyloxycarbonyl, 1,1-Dimethylbutyloxycarbonyl, 1,2-Dimethylbutyloxycarbonyl, 1,3-Dimethylbutyloxycarbonyl, 2,2-Dimethylbutyloxycarbonyl, 2,3-Dimethylbutyloxycarbonyl, 3,3-Dimethylbutyloxycarbonyl, 1-Ethylbutyloxycarbonyl, 2-Ethylbutyloxycarbonyl, 1,1,2-Trimethylpropyloxycarbonyl, 1,2,2-Trimethylpropyloxycarbonyl, 1-Ethyl-1-methylpropyloxycarbonyl und 1-Ethyl-2-methylpropyloxycarbonyl, insbesondere Methoxycarbonyl und Ethoxycarbonyl;

C₃–C₁₂-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl, insbesondere Cyclopropyl, Cyclopentyl und Cyclohexyl;

Phenyl, Phenoxy, Phenylcarbonyl oder einen 5-gliedrigen Heteroaromat mit einem bis drei Stickstoffatomen als

no, 2-Methyl-2-pentenyoxyimino, 3-Methyl-2-pentenyoxyimino, 4-Methyl-2-pentenyoxyimino, 1-Methyl-3-pentenyoxyimino, 2-Methyl-3-pentenyoxyimino, 3-Methyl-3-pentenyoxyimino, 4-Methyl-3-pentenyoxyimino, 1-Methyl-4-pentenyoxyimino, 2-Methyl-4-pentenyoxyimino, 3-Methyl-4-pentenyoxyimino, 4-Methyl-4-pentenyoxyimino, 1,1-Dimethyl-2-butenyloxyimino, 1,1-Dimethyl-3-butenyloxyimino, 1,2-Dimethyl-1-butenyloxyimino, 1,2-Dimethyl-2-butenyloxyimino, 1,2-Dimethyl-3-butenyloxyimino, 1,3-Dimethyl-1-butenyloxyimino, 1,3-Dimethyl-2-butenyloxyimino, 1,3-Dimethyl-3-butenyloxyimino, 2,2-Dimethyl-3-butenyloxyimino, 2,3-Dimethyl-1-butenyloxyimino, 2,3-Dimethyl-2-butenyloxyimino, 2,3-Dimethyl-3-butenyloxyimino, 3,3-Dimethyl-1-butenyloxyimino, 3,3-Dimethyl-2-butenyloxyimino, 1-Ethyl-1-butenyloxyimino, 1-Ethyl-2-butenyloxyimino, 1-Ethyl-3-butenyloxyimino, 2-Ethyl-1-butenyloxyimino, 2-Ethyl-2-butenyloxyimino, 2-Ethyl-3-butenyloxyimino, 1,1,2-Trimethyl-2-propenyoxyimino, 1-Ethyl-1-methyl-2-propenyoxyimino, 1-Ethyl-2-methyl-1-propenyoxyimino und 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyoxyimino oder Benzylxyimino;

eine C_3-C_6 -Alkenylgruppe wie vorstehend genannt, die noch ein bis fünf Halogenatome wie vorstehend genannt, insbesondere Fluor und Chlor, tragen kann;

eine C_3-C_6 -Alkinylgruppe wie 2-Propinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl, 2-Pentinyl, 3-Pentinyl, 4-Pentinyl, 1-Methyl-2-butinyl, 1-Methyl-3-butinyl, 2-Methyl-3-butinyl, 1,1-Dimethyl-2-propinyl, 1-Ethyl-2-propinyl, 2-Hexinyl, 3-Hexinyl, 4-Hexinyl, 5-Hexinyl, 1-Methyl-2-pentinyl, 1-Methyl-3-pentinyl, 1-Methyl-4-pentinyl, 2-Methyl-3-pentinyl, 2-Methyl-4-pentinyl, 3-Methyl-4-pentinyl, 4-Methyl-2-pentinyl, 1,1-Dimethyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-3-butinyl, 1,2-Dimethyl-3-butinyl, 2,2-Dimethyl-3-butinyl, 1-Ethyl-2-butinyl, 1-Ethyl-3-butinyl, 2-Ethyl-3-butinyl und 1-Ethyl-1-methyl-2-propinyl, wobei diese Alkinylgruppen jeweils noch ein bis fünf Halogenatome wie vorstehend genannt, insbesondere Fluor und Chlor, tragen können;

die Phenylgruppe, die einen bis drei Reste tragen kann, ausgewählt aus einer Gruppe bestehend aus Halogen wie vorstehend genannt, insbesondere Fluor und Chlor, unverzweigtes oder verzweigtes C_1-C_4 -Alkyl wie vorstehend genannt, insbesondere Methyl und C_1-C_4 -Alkoxy wie vorstehend genannt, insbesondere Methoxy, wobei die Phenylgruppe zusätzlich noch so viele Halogenatome wie vorstehend genannt, tragen kann, daß die Gesamtzahl der Reste 4 oder 5 beträgt, und

R^7, R^8 die Phenylgruppe oder eine unverzweigte oder verzweigte C_1-C_{20} -Alkylgruppe, insbesondere eine C_1-C_6 -Alkylgruppe wie vorstehend genannt, die noch einen Phenylrest, einen C_1-C_4 -Alkoxyrest wie vorstehend genannt oder einen C_1-C_4 -Alkylthiorest, wie vorstehend genannt, tragen kann, oder R^7 und R^8 zusammen eine C_3-C_{12} -Alkenenkette, insbesondere eine C_3-C_6 -Alkenenkette, die noch einen bis drei, bevorzugt einen, unverzweigte oder verzweigte C_1-C_4 -Alkylreste wie vorstehend genannt, tragen kann;

R^9 Wasserstoff;

Halogen;

partiell oder vollständig halogeniertes C_1-C_4 -Alkyl wie vorstehend genannt, insbesondere Trifluormethyl;

C_1-C_4 -Alkoxy wie vorstehend genannt, insbesondere Methoxy;

partiell oder vollständig halogeniertes C_1-C_4 -Alkoxy wie vorstehend genannt, insbesondere Trifluormethoxy;

Formyl;

C_1-C_6 -Alkoxy carbonyl, insbesondere C_1-C_6 -Alkoxy carbonyl wie vorstehend genannt, vorzugsweise Methoxycarbonyl;

eine C_3-C_6 -Alkenyl- oder C_3-C_6 -Alkinylgruppe wie jeweils vorstehend genannt, insbesondere 2-Propenyl und 2-Propinyl, wobei diese Gruppen jeweils noch 1 bis 5 Halogenatome wie vorstehend genannt, insbesondere Fluor und Chlor, tragen können;

eine C_3-C_6 -Alkenyloxygruppe wie 1-Propenyoxy, 2-Propenyoxy, 1-Methylethenyloxy, 1-Butenyloxy, 2-Butenyloxy, 3-Butenyloxy, 1-Methyl-1-propenyoxy, 2-Methyl-1-propenyoxy, 1-Methyl-2-propenyoxy, 2-Methyl-

2-propenyoxy, 1-Pentenyoxy, 2-Pentenyoxy, 3-Pentenyoxy, 4-Pentenyoxy, 1-Methyl-1-butenyloxy, 2-Methyl-

1-butenyloxy, 3-Methyl-1-butenyloxy, 1-Methyl-2-butenyloxy, 2-Methyl-2-butenyloxy, 3-Methyl-2-butenyloxy, 1-Methyl-3-butenyloxy, 2-Methyl-3-butenyloxy, 3-Methyl-3-butenyloxy, 1,1-Dimethyl-2-propenyoxy, 1,2-Dime-

thyl-1-propenyoxy, 1,2-Dimethyl-2-propenyoxy, 1-Ethyl-1-propenyoxy, 1-Ethyl-2-propenyoxy, 1-Hexenyloxy,

2-Hexenyloxy, 3-Hexenyloxy, 4-Hexenyloxy, 5-Hexenyloxy, 1-Methyl-1-pentenyoxy, 2-Methyl-1-pentenyoxy,

3-Methyl-1-pentenyoxy, 4-Methyl-1-pentenyoxy, 1-Methyl-2-pentenyoxy, 2-Methyl-2-pentenyoxy, 3-Methyl-

2-pentenyoxy, 4-Methyl-2-pentenyoxy, 1-Methyl-3-pentenyoxy, 2-Methyl-3-pentenyoxy, 3-Methyl-3-pen-

tenyoxy, 4-Methyl-3-pentenyoxy, 1-Methyl-4-pentenyoxy, 2-Methyl-4-pentenyoxy, 3-Methyl-4-pentenyoxy,

4-Methyl-4-pentenyoxy, 1,1-Dimethyl-2-butenyloxy, 1,1-Dimethyl-3-butenyloxy, 1,2-Dimethyl-1-butenyloxy,

1,2-Dimethyl-2-butenyloxy, 1,2-Dimethyl-3-butenyloxy, 1,3-Dimethyl-1-butenyloxy, 1,3-Dimethyl-2-butenyloxy,

1,3-Dimethyl-3-butenyloxy, 2,2-Dimethyl-3-butenyloxy, 2,3-Dimethyl-1-butenyloxy, 2,3-Dimethyl-2-butenyloxy,

2,3-Dimethyl-3-butenyloxy, 3,3-Dimethyl-1-butenyloxy, 3,3-Dimethyl-2-butenyloxy, 1-Ethyl-1-butenyloxy,

1-Ethyl-2-butenyloxy, 1-Ethyl-3-butenyloxy, 2-Ethyl-1-butenyloxy, 2-Ethyl-2-butenyloxy, 2-Ethyl-3-butenyloxy,

1,1,2-Trimethyl-2-propenyoxy, 1-Ethyl-1-methyl-2-propenyoxy, 1-Ethyl-2-methyl-1-propenyoxy und 1-Ethyl-

2-methyl-2-propenyoxy, wobei diese Alkenyloxygruppen jeweils noch 1 bis 5 Halogenatome wie vorstehend genannt, insbesondere Fluor und Chlor, tragen können;

eine C_3-C_6 -Alkinyloxygruppe wie 2-Propinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl, 2-Pentinyl,

3-Pentinyl, 4-Pentinyl, 1-Methyl-2-butinyl, 1-Methyl-3-butinyl, 2-Methyl-3-butinyl, 1,1-Dimethyl-2-

propinyl, 1-Ethyl-2-propinyl, 2-Hexinyl, 3-Hexinyl, 4-Hexinyl, 5-Hexinyl, 1-Methyl-3-pentinyl, 1-Methyl-

4-pentinyl, 3-Methyl-4-pentinyl, 4-Methyl-2-pentinyl, 1,1-Dimethyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-3-butinyl,

1,2-Dimethyl-3-butinyl, 2,2-Dimethyl-3-butinyl, 1-Ethyl-2-butinyl, 1-Ethyl-3-butinyl, die Phenyl- oder die Phenoxygruppe, wobei die aromatischen Substituenten noch einen bis drei Reste tragen

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

können, ausgewählt aus einer Gruppe bestehend aus Nitro, Cyano, Halogen wie vorstehend genannt, insbesondere Fluor und Chlor,
 C₃—C₆-Alkenyl wie vorstehend genannt,
 C₃—C₆-Alkenyloxy wie vorstehend genannt,
 5 C₃—C₆-Alkinyl wie vorstehend genannt und
 C₃—C₆-Alkinyloxy wie vorstehend genannt,
 wobei die letztgenannten 4 Reste noch ein bis fünf Halogenatome wie vorstehend genannt, insbesondere Fluor und Chlor, tragen können,
 C₃—C₈-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclopentyl und Cyclohexyl, das noch eine bis drei unverzweigte oder
 10 verzweigte C₁—C₄-Alkylgruppen wie vorstehend genannt, insbesondere Methyl, tragen kann,
 C₁—C₄-Alkylthio wie vorstehend genannt, vorzugsweise Methylthio, C₁—C₈-Alkoxy carbonyl, insbesondere
 15 C₁—C₆-Alkoxy carbonyl wie vorstehend genannt, insbesondere Methoxycarbonyl,
 Di-(C₁—C₄)-alkylamino wie N,N-Dimethylamino, N,N-Diethylamino, N,N-Diisopropylamino, N,N-Di-(1-methylethyl)amino, N,N-Dibutylamino, N,N-Di-(1-methylpropyl)amino, N,N-Di-(2-methylpropyl)amino, N,N-Di-(1,1-dimethylethyl)amino, N-Ethyl-N-methylamino, N-Methyl-N-propylamino, N-Methyl-N-(1-methylethyl)amino, N-Butyl-N-methylamino, N-Methyl-N-(1-methylpropyl)amino, N-Methyl-N-(2-methylpropyl)amino, N-(1,1-Dimethylethyl)-N-methylamino, N-Ethyl-N-propylamino, N-Ethyl-N-(1-methylethyl)amino, N-Butyl-N-ethylamino, N-Ethyl-N-(1-methylpropyl)amino, N-Ethyl-N-(2-methylpropyl)amino, N-Ethyl-N-(1,1-dimethylethyl)amino, N-(1-Methylethyl)-N-propylamino, N-Butyl-N-propylamino, N-(1-Methylpropyl)-N-propylamino, N-(2-Methylpropyl)-N-propylamino, N-(1,1-Dimethylethyl)-N-propylamino, N-Butyl-N-(1-methylethyl)amino, N-(1-Methylethyl)-N-(2-methylpropyl)amino, N-(1,1-Dimethylethyl)-N-(1-methylpropyl)amino, N-Butyl-N-(1-methylpropyl)amino, N-Butyl-N-(2-methylpropyl)amino, N-Butyl-N-(1,1-dimethylethyl)amino, N-(1-Methylpropyl)-N-(2-methylpropyl)amino, N-(1,1-Dimethylethyl)-N-(1-methylpropyl)amino und N-(1,1-Dimethylethyl)-N-(2-methylpropyl)amino, vorzugsweise Dimethylamino und Diethylamino,
 25 unverzweigtes oder verzweigtes C₁—C₁₀-Alkyl, insbesondere C₁—C₆-Alkyl wie vorstehend genannt oder C₁—C₁₀-Alkoxy, insbesondere C₁—C₄-Alkoxy wie vorstehend genannt, wobei die Alkyl- und Alkoxyreste noch einen der folgenden Reste tragen können: Halogen wie vorstehend genannt, C₁—C₄-Alkoxy wie vorstehend genannt, C₁—C₄-Alkylthio wie vorstehend genannt; Phenyl oder Phenoxy, wobei die aromatischen Reste ihrerseits noch einen bis drei Substituenten, ausgewählt aus einer Gruppe bestehend aus Halogen wie vorstehend genannt, unverzweigtem oder verzweigtem C₁—C₄-Alkyl wie vorstehend genannt, partiell oder vollständig halogeniertem C₁—C₄-Alkyl wie vorstehend genannt, partiell oder vollständig halogeniertem C₁—C₄-Alkoxy wie vorstehend genannt und C₁—C₄-Alkylthio wie vorstehend genannt, und zusätzlich so vielen Halogenatomen wie vorstehend genannt, insbesondere Fluor und Chlor, tragen können, daß die Gesamtzahl ihrer Substituenten 30 4 oder 5 beträgt, und wobei die Alkyl- und Alkoxyreste zusätzlich noch so viele Halogenatome wie vorstehend genannt, insbesondere Chlor, tragen können, daß die Gesamtzahl ihrer Reste 2, 3, 4 oder 5 beträgt, Phenoxy, das noch einen bis drei Reste tragen kann, ausgewählt aus einer Gruppe, bestehend aus Halogen wie vorstehend genannt, unverzweigtem oder verzweigtem C₁—C₄-Alkyl wie vorstehend genannt, partiell oder vollständig halogeniertem C₁—C₄-Alkyl wie vorstehend genannt, C₁—C₄-Alkoxy wie vorstehend genannt, partiell oder vollständig halogeniertem C₁—C₄-Alkoxy wie vorstehend genannt und C₁—C₄-Alkylthio wie vorstehend genannt, und das zusätzlich noch so viele Halogenatome wie vorstehend genannt, insbesondere Fluor und Chlor, tragen kann, daß die Gesamtzahl der Reste 4 oder 5 beträgt, und wobei die Phenyl- und die Phenoxygruppe noch so viele Halogenatome wie vorstehend genannt, insbesondere Chlor, tragen können, daß die Gesamtzahl ihrer Substituenten 4 oder 5 beträgt;
 35 45 die Thienylgruppe, die noch einen bis drei der folgenden Reste tragen kann, ausgewählt aus einer Gruppe bestehend aus Nitro, Halogen wie vorstehend genannt, insbesondere Fluor und Chlor, unverzweigtem oder verzweigtem C₁—C₄-Alkyl wie vorstehend genannt und partiell oder vollständig halogeniertem C₁—C₂-Halo-
 genalkyl wie vorstehend genannt;
 die Pyrazolgruppe, die Imidazolgruppe, die Oxazolgruppe, die Thiazolgruppe, die Isoxazolgruppe, die Isothiazolgruppe, eine Triazolgruppe, eine Oxadiazolgruppe oder Thiadiazolgruppe, wobei die genannten Heteroaromatnen an jedem substituierbaren C-Atom noch einen Rest tragen können, ausgewählt aus einer Gruppe bestehend aus Nitro, Cyano, Halogen wie vorstehend genannt, insbesondere Fluor und Chlor, unverzweigtem oder verzweigtem C₁—C₄-Alkyl wie vorstehend genannt, partiell oder vollständig halogeniertem C₁—C₃-Alkyl wie vorstehend genannt, insbesondere Trifluormethyl, C₁—C₄-Alkylthio wie vorstehend genannt und Phenyl, das seinerseits noch ein bis drei der folgenden Substituenten tragen kann: Halogen wie vorstehend genannt, insbesondere Fluor oder Chlor, und/oder Methylgruppen;
 R₉ Wasserstoff;
 50 unverzweigtes oder verzweigtes C₁—C₁₀-Alkoxy, insbesondere C₁—C₆-Alkoxy wie Methoxy, Ethoxy, n-Pro-
 propoxy, 1-Methylethoxy, n-Butoxy, 1-Methyl-propoxy, 2-Methylpropoxy, 1,1-Dimethylethoxy, n-Pentoxy, 1-Me-
 thylbutoxy, 2-Methylbutoxy, 3-Methylbutoxy, 1,1-Dimethylpropoxy, 1,2-Dimethylpropoxy, 2,2-Dimethylpro-
 55 pxy, 1-Ethylpropoxy, n-Hexoxy, 1-Methylpentoxy, 2-Methylpentoxy, 3-Methylpentoxy, 4-Methylpentoxy,
 1,1-Dimethylbutoxy, 1,2-Dimethylbutoxy, 1,3-Dimethylbutoxy, 2,2-Dimethylbutoxy, 2,3-Dimethylbutoxy, 3,3-Di-
 methylbutoxy, 1-Ethylbutoxy, 2-Ethylbutoxy, 1,1,2-Trimethylpropoxy, 1,2,2-Trimethylpropoxy, 1-Ethyl-1-methyl-
 propoxy und 1-Ethyl-2-methylpropoxy, vorzugsweise Methoxy und Ethoxy;
 60 65 partiell oder vollständig halogeniertes C₁—C₄-Alkoxy wie vorstehend genannt, insbesondere Trifluormethoxy;
 C₃—C₆-Alkenyloxy wie vorstehend genannt;
 C₃—C₆-Alkinyloxy wie vorstehend genannt, insbesondere 2-Propinyloxy;
 C₁—C₄-Alkoxy-C₁—C₄-alkoxy wie Methoxymethoxy, C₁—C₄-Alkoxy carbonyl-C₁—C₄-alkoxy wie Methoxyme-

thoxy, Ethoxymethoxy, n-Propoxymethoxy, (1-Methylethoxy)methoxy, n-Butoxymethoxy, (1-Methylpropoxy)methoxy, (2-Methylpropoxy)methoxy, (1,1-Dimethylethoxy)ethoxy, Methoxyethoxy, Ethoxyethoxy, n-Propoxyethoxy, (1-Methylethoxy)ethoxy, n-Butoxyethoxy, (1-Methylpropoxy)ethoxy, (2-Methylpropoxy)ethoxy, (1,1-Dimethylethoxy)ethoxy, 3-(Methoxy)propoxy, 2-(Methoxy)propoxy und 2-(Ethoxy)propoxy, vorzugsweise Methoxymethoxy und Ethoxymethoxy;

⁵ C₁—C₄-Alkoxy carbonyl-C₁—C₄-alkoxy wie Methoxycarbonylmethoxy, Ethoxycarbonylmethoxy, n-Propoxycarbonylmethoxy, (1-Methylethoxycarbonyl)methoxy, n-Butoxycarbonylmethoxy, (1-Methylpropoxycarbonyl)methoxy, (2-Methylpropoxycarbonyl)methoxy, (1,1-Dimethylethoxycarbonyl)methoxy, Methoxycarbonyl ethoxy, Ethoxycarbonylethoxy, n-Propoxycarbonylethoxy, (1-Methylethoxycarbonyl)ethoxy, n-Butoxycarbonylethoxy, (1-Methylpropoxycarbonyl)ethoxy, (2-Methylpropoxycarbonyl)ethoxy, (1,1-Dimethyl)ethoxycarbonyl)ethoxy, 3-(Methoxycarbonyl)propoxy, 2-(Methoxycarbonyl)propoxy und 2-(Ethoxycarbonyl)propoxy, vorzugsweise Methoxycarbonylmethoxy, und Ethoxycarbonylmethoxy;

¹⁰ C₁—C₄-Alkyliminoxy wie Methyliminoxy, Ethyliminoxy, n-Propyliminoxy, 1-Methylethyliminoxy, n-Butyliminoxy, 1-Methylpropyliminoxy, 2-Methylpropyliminoxy und 1,1-Dimethylethyliminoxy, insbesondere Methyliminoxy und Ethyliminoxy;

¹⁵ C₃—C₁₂-Cycloalkoxy, insbesondere C₃—C₆-Cycloalkoxy wie Cyclopropyloxy, Cyclobutyloxy, Cyclopentyloxy und Cyclohexyloxy;

Phenoxy oder Benzyloxy, wobei die Phenylgruppe jeweils noch einen bis drei Reste tragen kann, ausgewählt aus einer Gruppe bestehend aus unverzweigtem oder verzweigtem C₁—C₄-Alkyl wie vorstehend genannt und C₁—C₄-Alkoxy wie vorstehend genannt;

²⁰ R¹⁰ eine unverzweigte oder verzweigte C₁—C₁₀-Alkylgruppe, insbesondere eine C₁—C₆-Alkylgruppe wie vorstehend genannt, die unsubstituiert oder mit 1 bis 5 Halogenatomen wie vorstehend genannt, insbesondere Fluor und Chlor, substituiert sein kann und die noch einen bis drei Reste tragen kann, ausgewählt aus einer Gruppe bestehend aus Halogen wie vorstehend genannt, insbesondere Fluor und Chlor, Cyano, Hydroxyl, unverzweigtem oder verzweigtem C₁—C₄-Alkyl wie vorstehend genannt, C₁—C₄-Alkylthio-C₁—C₄-alkyl wie Methylthiomethyl, Ethylthiomethyl, n-Propylthiomethyl, (1-Methylethyl)thiomethyl, n-Butylthiomethyl, (1-Methylpropyl)thiomethyl, (2-Methylpropyl)thiomethyl, (1,1-Dimethylethyl)thiomethyl, Methylthioethyl, Ethylthioethyl, n-Propylthioethyl, (1-Methylethyl)thioethyl, n-Butylthioethyl, (1-Methylpropyl)thioethyl, (2-Methylpropyl)thioethyl, (1,1-Dimethylethyl)thioethyl, 3-(Methylthio)propyl, 2-(Methylthio)propyl und 2-(Ethylthio)propyl, vorzugsweise Methylthiomethyl, C₃—C₆-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclopentyl und Cyclohexyl, Thienyl oder Phenyl, das seinerseits noch einen bis drei Substituenten tragen kann, ausgewählt aus einer Gruppe bestehend aus Halogen wie vorstehend genannt, insbesondere Fluor und Chlor, unverzweigtem oder verzweigtem C₁—C₄-Alkyl wie vorstehend genannt und C₁—C₄-Alkoxy wie vorstehend genannt, insbesondere Methoxy;

²⁵ eine C₃—C₁₂-Cycloalkylgruppe, insbesondere eine C₃—C₆-Cycloalkylgruppe wie Cyclopropyl, Cyclopentyl und Cyclohexyl, die noch einen bis drei unverzweigte oder verzweigte C₁—C₄-Alkylreste wie vorstehend genannt, tragen kann.

Als Salze der Verbindungen der Formel III kommen landwirtschaftlich brauchbare Salze, beispielsweise Alkalimetallsalze, insbesondere Natrium- und Kaliumsalze, Erdalkalimetallsalze wie insbesondere Calcium-, Magnesium- und Bariumsalze, Mangan-, Kupfer-, Zink oder Eisensalze sowie Ammoniumsalze wie Tetraalkyl- und Benzyltrialkylammoniumsalze, Phosphonium-, Sulfoniumsalze wie Trialkylsulfoniumsalze oder Sulfoxoniumsalze in Betracht.

³⁰ Die Pyrimidin- und Triazinderivate III dienen zur Bekämpfung von unerwünschten, vorwiegend einjährigen Pflanzen. Die Verträglichkeit dieser Substanzen für Kulturpflanzen ist jedoch teilweise so unbefriedigend, daß eine selektive Bekämpfung unerwünschter Pflanzen in Gramineenkulturen nicht möglich ist.

³⁵ Spezielle Beispiele für herbizide Pyrimidin- und Triazinderivate III, deren Kulturpflanzenverträglichkeit durch die N-Dichloracetyl-diazacycloalkane I verbessert werden kann, sind den Tabellen 3a und 3b zu entnehmen.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

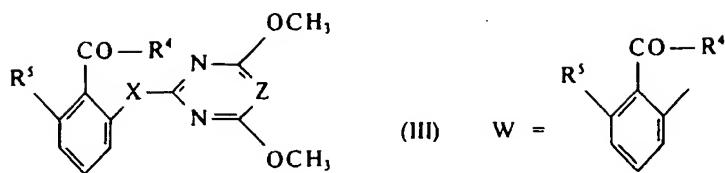
50

55

60

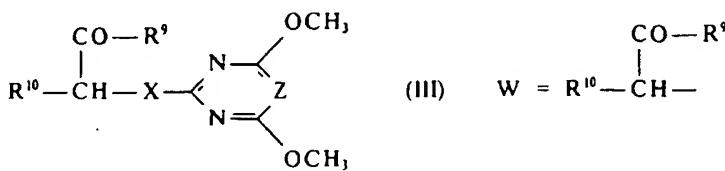
65

Tabelle 3a



10

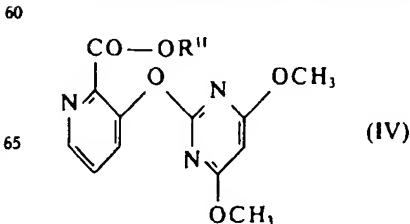
Nr.	R ⁴	R ⁵	X	Z	Lit.
3.01	OH	Phenyl	O	N	EP-A 402 751
3.02	OH	4-Chlorphenyl	O	N	EP-A 402 751
3.03	OH	4-Bromophenyl	O	N	EP-A 402 751
3.04	OH	4-Methylphenyl	O	N	EP-A 402 751
3.05	OH	Phenyl	O	CH	EP-A 402 751
3.06	OH	4-Chlorphenyl	O	CH	EP-A 402 751
20	3.07 OH	4-Bromophenyl	O	CH	EP-A 402 751
3.08	OH	4-Methylphenyl	O	CH	EP-A 402 751
3.09	OH	Chlor	O	CH	EP-A 249 708
3.10	OH	Chlor	S	CH	EP-A 315 889
3.11	OH	Chlor	O	N	JP 88/258467
25	3.12 2-Propaniminoxy	Chlor	O	CH	EP-A 346 789
3.13	2-Propaniminoxy	Chlor	S	CH	EP-A 346 789
3.14	3-Isopropylisoxazol-2-ylmethoxy	Chlor	O	CH	EP-A 414 058
3.15	2(Ethoxyimino)-propoxy	Chlor	O	CH	EP-A 414 058
30	3.16 2(Ethoxyimino)-propoxy	Chlor	S	CH	EP-A 414 058
3.17	2(Methoxyimino)-ethoxy	Chlor	O	CH	EP-A 414 058
3.18	2(Methoxyimino)-propoxy	Chlor	S	CH	EP-A 414 058
3.19	OH	1-Pyrazolyl	O	CH	EP-A 402 751

35
Tabelle 3b

45

Nr.	R ⁹	R ¹⁰	X	Z	Lit.
3.21	OH	Isopropyl	O	CH	EP-A 347 811
50	3.22 OH	Isopropyl	S	CH	EP-A 347 811
3.23	OH	Isopropyl	O	N	EP-A 347 811
3.24	OH	t-Butyl	O	CH	EP-A 347 811
3.25	OH	Cyclopentyl	O	CH	EP-A 347 811
55	3.26 OH	α,α -Dimethylbenzyl	O	CH	EP-A 347 811
3.27	2-Propaniminoxy	Isopropyl	O	CH	EP-A 347 811
3.28	Propargyloxy	α,α -Dimethylbenzyl	O	CH	EP-A 347 811

Herbizide Picolinsäurederivate der Formel IV



in der R¹¹ die folgende Bedeutung hat:

Wasserstoff, eine C₁–C₁₀-Alkylgruppe, eine C₃–C₁₀-Alkenylgruppe, eine C₃–C₆-Alkinylgruppe, ein Alkalimetallatom, ein Äquivalent eines Erdalkalimetallatoms, ein Ammoniumionen, das ein bis drei C₁–C₄-Alkylgruppen tragen kann, einen Rest -(CH₂)_r–CHR¹²R¹³ oder einen Rest -N=CR¹⁴R¹⁵, mit

R¹² Wasserstoff oder Alkyl;

R¹³ Hydroxyl, Cyano, Halogen, C₁–C₄-Alkoxy, C₁–C₄-Alkylthio, Acetyl, C₁–C₄-Alkoxycarbonyl, partiell oder vollständig halogeniertes Acetoxy, Di-(C₁–C₄)-alkylamino, C₁–C₄-Alkylsulfonyl, Methylsulfonyloxy, Phenoxy, Phenylthio, Benzoyl, Pivaloyl, Naphthyl, Pyridyl, Phenyl, das noch einen oder zwei Nitro-, Halogen-, C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Alkoxy-, Phenoxy- und/oder C₁–C₄-Alkoxycarbonylreste tragen kann oder Aminocarbonyl, das am Stickstoffatom einen oder zwei der folgenden Reste tragen kann: C₁–C₄-Alkyl, C₂–C₄-Alkenyl und/oder Phenyl;

R¹⁴, R¹⁵ C₁–C₄-Alkyl oder zusammen eine C₃–C₈-Alkylenkette;

r 0, 1 oder 2,

sind aus der Literatur, z. B. aus EP-A 3 35 409 und EP-A 2 49 707 bekannt und nach den dort beschriebenen Methoden herstellbar.

Die Picolinsäurederivate IV dienen zur Bekämpfung von unerwünschten einjährigen Pflanzen. Die Verträglichkeit dieser Substanzen für Kulturpflanzen variiert jedoch zwischen kommerziell akzeptabel und unverträglich, je nach Substituenten, Aufwandmenge und Kulturpflanze.

Bevorzugt werden Picolinsäurederivate IV, wobei R¹¹ die folgende Bedeutung hat:

- Wasserstoff;
- eine verzweigte oder unverzweigte C₁–C₁₀-Alkylgruppe, insbesondere eine C₁–C₄-Alkylgruppe wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl und tert-Butyl;
- eine verzweigte oder unverzweigte C₃–C₆-Alkenylgruppe wie Propen-2-yl, n-Buten-2-yl, n-Buten-3-yl, 2-Methylprop-1-enyl, 1-Methylprop-2-enyl und 2-Methylprop-2-enyl;
- eine verzweigte oder unverzweigte C₃–C₆-Alkinylgruppe wie Propin-2-yl, n-Butin-2-yl, n-Butin-3-yl und 1-Methylprop-2-inyl;
- ein Alkalimetallatom wie Natrium und Kalium;
- ein Äquivalent eines Erdalkalimetallatoms wie Magnesium-und Calcium;
- ein Ammoniumion mit gewünschtenfalls einem-bis-drei-Substituenten; ausgewählt aus einer Gruppe bestehend aus drei C₁–C₄-Alkylresten wie vorstehend genannt, insbesondere Methyl und Ethyl, drei Hydroxy-C₁–C₄-Alkylresten und einem Phenyl- oder Benzylrest;
- einen Rest -(CH₂)_r–CHR¹¹R¹³ oder einen Rest -N=CR¹⁴R¹⁵, mit

R¹² Wasserstoff oder C₁–C₄-Alkyl wie vorstehend genannt;

R¹³ Hydroxyl, Cyano, Halogen, wie vorstehend genannt, insbesondere Fluor und Chlor, C₁–C₄-Alkoxy wie vorstehend genannt, C₁–C₄-Alkylthio wie vorstehend genannt, Acetyl, C₁–C₄-Alkoxycarbonyl wie vorstehend genannt, partiell oder vollständig halogeniertes Acetoxy, insbesondere Trifluoracetoxy, Di-(C₁–C₄)-alkylamino wie vorstehend genannt, C₁–C₄-Alkylsulfonyl wie Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n-Propylsulfonyl, n-Butylsulfonyl und tert-Butylsulfonyl, Methylsulfonyloxy, Phenoxy, Phenylthio, Benzoyl, Pivaloyl, Naphthyl, Pyridyl, Phenyl, das noch einen oder zwei Nitroreste, Halogenreste, unverzweigte oder verzweigte C₁–C₄-Alkylreste, C₁–C₄-Alkoxyreste, Phenoxyreste und/oder C₁–C₄-Alkoxycarbonylreste tragen kann oder Aminocarbonyl, das am Stickstoffatom einen oder zwei der folgenden Reste tragen kann: C₁–C₄-Alkyl wie vorstehend genannt, C₂–C₄-Alkenyl wie vorstehend genannt und/oder Phenyl;

R¹⁴, R¹⁵ unverzweigtes oder verzweigtes C₁–C₄-Alkyl wie vorstehend genannt oder R¹⁴ und R¹⁵ zusammen eine C₃–C₈-Alkylenkette;

r 0, 1 oder 2.

Spezielle Beispiele für herbizide Picolinsäurederivate der Formel IV, deren Kulturpflanzenverträglichkeit durch N-Dichloracetyl-diazacycloalkane I verbessert werden kann, sind in der folgenden Tabelle 4 aufgeführt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

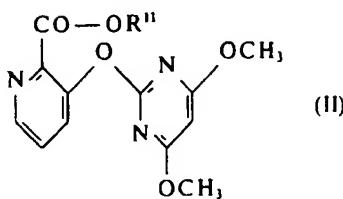
50

55

60

65

Tabelle 4



5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

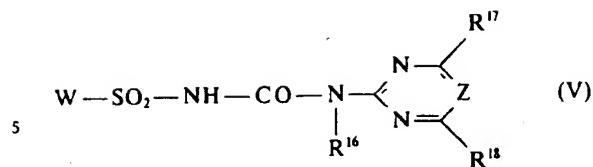
60

65

Nr.	R ¹¹	Fp. [°C] oder Brechungsindex n _D ²⁰
4.01	CH ₃	65-66
4.02	C ₂ H ₅	1.5389
4.03	n-C ₃ H ₇	1.5328
4.04	i-C ₃ H ₉	69-70
4.05	n-C ₄ H ₉	1.5320
4.06	CH ₂ =CHCH ₂	1.5412
4.07	Benzyl	1.5725
4.08	H	120-121
4.09	Na ⁺	214-217
4.10	K ⁺	232-234
4.11	1/2 Ca ²⁺	198-200
4.12	i-C ₃ H ₇ NH ₃	1.5405
4.13	n-C ₁₀ H ₂₁	1.5712
4.14	—CH ₂ C≡CH	83-86
4.15	4-Cl-benzyl	49-52
4.16	3-Cl-benzyl	63-64
4.17	2-Cl-benzyl	1.5830
4.18	4-CH ₃ -benzyl	1.5655
4.19	4-OCH ₃ -benzyl	1.5679
4.20	—CH(CH ₃)-phenyl	101-102
4.21	—CH ₂ CH ₃ -phenyl	1.5690
4.22	—CH ₂ naphthyl	1.6034
4.23	—CH ₂ COOCH ₃	1.5435
4.24	—CH ₂ CH ₂ CH ₂ COOC ₂ H ₅	1.5241
4.25	—CH(CH ₃)COOC ₂ H ₅	1.5253
4.26	CH ₂ CN	1.5530
4.27	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CN	1.5335
4.28	CH ₂ CH ₂ Cl	1.5588
4.29	CH ₂ CH ₂ Br	1.5601
4.30	CH ₂ COCH ₃	1.5545
4.31	CH ₂ CO-phenyl	1.5808
4.32	CH ₂ OCH ₃	1.5440
4.33	CH ₂ OC ₂ H ₅	56-58
4.34	CH ₂ CH ₂ O-phenyl	1.5675
4.35	CH ₂ CH ₂ OH	1.5480

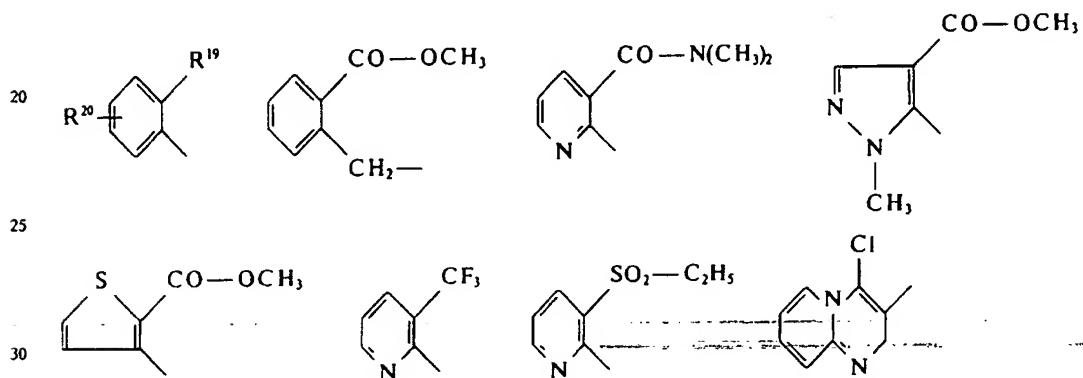
Nr.	R ¹¹	Fp. [°C] oder Brechungsindex n _D ²⁰	
4.36	CH ₂ SCH ₃	1.5618	5
4.37	CH ₂ S-phenyl	1.5921	
4.38	CH ₂ SO ₂ CH ₃	Zers.	
4.39	CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	1.5378	10
4.40	CH ₂ CON(CH ₃)-phenyl	1.5683	
4.41	CH ₂ CON(CH ₂ CH=CH ₂) ₂	1.5518	
4.42	2-CH ₃ -benzyl	1.5768	15
4.43	3-OCH ₃ -benzyl	1.5659	
4.44	2,4-Cl ₂ -benzyl	61-66	
4.45	3,4-Cl ₂ -benzyl	1.5840	
4.46	-CH ₂ -COOC ₂ H ₅ -i	85-86	20
4.47	-CH ₂ COC(CH ₃) ₃	123-124	
4.48	-CH ₂ CH ₂ -O-COCHCl ₂	1.5370	
4.49	-CH ₂ CH ₂ -O-SO ₂ -CH ₃	1.5390	25
4.50	3-CH ₃ -benzyl	1.5733	
4.51	2-CH ₃ O-benzyl	1.5687	
4.52	-3-C ₆ H ₅ O-benzyl-	1.5960	30
4.53	4-NO ₂ -benzyl	123-130	
4.54	3-NO ₂ -benzyl	98-105	
4.55	2-NO ₂ -benzyl	125-130	35
4.56	4-Br-benzyl	68-70	
4.57	3-Br-benzyl	64-70	
4.58	2-Br-benzyl	82-88	
4.59	2,5-Cl ₂ -benzyl	144-146	40
4.60	2-COOCH ₃ -benzyl	90-95	
4.61	-CH ₂ CON(C ₂ H ₅) ₂	105-107	
4.62	-CH ₂ CON(C ₃ H ₇ -i) ₂	114-115	45
4.63	-N=C(CH ₃) ₂	123-126	
4.64	-N=C(C ₂ H ₅) ₂	134,5-137,5	
4.65	-N=C(n-C ₃ H ₇) ₂	67-68	50
4.66	-N=C(iso-C ₃ H ₇) ₂	117-117,5	
4.67	-N=C(n-C ₄ H ₉) ₂	1.5324	
4.68	-N=C(cyclohexyl)	111-112	55
4.69	-N=C(cyclohexyl)	106-106,5	
4.70	-N=C(CH ₃)-C ₂ H ₅	105-106,5	60
4.71	-N=C(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	89-92	
4.72	-N=C(C ₂ H ₅)-CH ₂ -C ₂ H ₅	109-111	
4.73	-CH ₂ -pyrid-3-yl	1.5808	65

(Hetero)aryl-Sulfonylharnstoffen der Formel V



wobei die Variablen die folgende Bedeutung haben:

10 R¹⁶ Wasserstoff oder Methyl;
 R¹⁷ Fluor, Chlor, Methyl, Methoxy, Difluormethoxy, Methylamino oder Dimethylamino;
 R¹⁸ Methyl, Trifluormethyl, Methoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Chlordifluormethoxy, Ethoxy oder
 2,2,2-Trifluorethoxy;
 Z = CH- oder = N-;
 15 W einer der folgenden Reste:



wobei R¹⁹ für Chlor, 2-Chlorethoxy, 2-Methoxyethoxy, Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl und R²⁰ für Wasserstoff, Halogen oder Methyl steht,

35 sowie die Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze der Verbindungen V, sind teilweise ebenfalls aus der Literatur bekannt (z. B. DE-A 27 15 786, EP-A 0 07 687, EP-A 0 30 142, EP-A 0 44 807, EP-A 0 44 808, EP-A 0 51 466, EP-A 0 84 020, EP-A 1 36 061, EP-A 1 84 385, EP-A 2 02 830, EP-A 2 32 067, EP-A 2 37 292, EP-A 2 38 070, EP-A 3 38 424, EP-A 3 88 873, US-A 45 47 215, JP 59-219 281, WO 88-04297). Sie dienen vorwiegend zur Bekämpfung unerwünschter, insbesondere einjähriger Pflanzen. Je nach Struktur der Substituenten und Dosis der Anwendung ist die Verträglichkeit dieser Herbizide für Kulturpflanzen oft kaum tolerierbar, wobei in diesen Fällen eine selektive Bekämpfung von unerwünschten Gräsern in Gramineen-Kulturen wie Weizen und Reis nicht möglich ist.

Zur Herstellung von im Pyrimidin- bzw. im 1,3,5-Triazin Teil halogensubstituierten Verbindungen (R¹⁷ = Fluor, Chlor) geht man von entsprechend substituierten 2-Amino-4-fluoralkoxy-6-halogen-pyrimidinen bzw. -triazinen der Struktur VI aus (s. Formelschema 1), deren Herstellung Gegenstand der zeitgleichen deutschen Anmeldung P 40 07 316 (O. Z. 0050/41 451 und 41 799) ist.

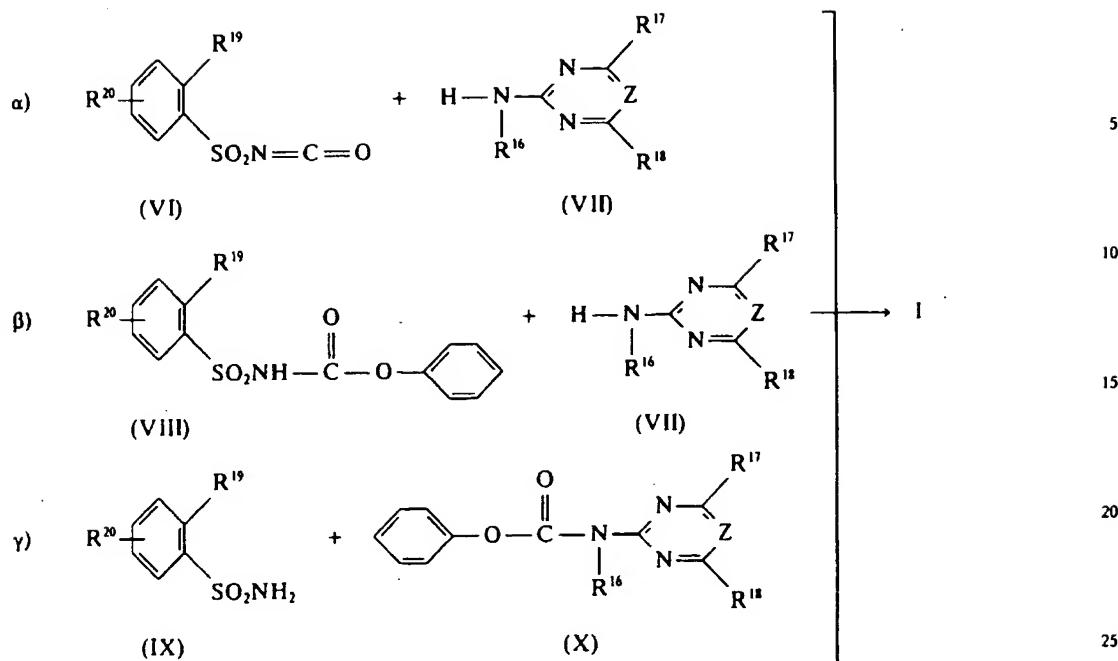
45 Die erfindungsgemäßen Sulfonylharnstoffe der Formel I sind auf den in Formelschema 1 beschriebenen Wegen α , β und γ zugänglich:

50

55

60

65



Ausführungsform α)

Man setzt ein Sulfonylisocyanat VI in an sich bekannter Weise (EP-A-1 62 723) in einem inerten organischen Lösungsmittel mit ungefähr der stöchiometrischen Menge eines 2-Aminopyrimidin- bzw. 2-Aminotriazinderivats VII bei einer Temperatur von 0 bis 120°C, vorzugsweise 10 bis 100°C um. Die Reaktion kann drucklos oder unter Druck (bis 50 bar), vorzugsweise bei 1 bis 5 bar, kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Geeignete Lösungsmittel sind in der obengenannten Literatur ausgeführt.

30

35

Ausführungsform β)

Man setzt ein entsprechendes Sulfonylcarbamat der Formel VIII in an sich bekannter Weise (EP-A-1 62 723) in einem inerten organischen Lösungsmittel bei einer Temperatur zwischen 0 und 120°C, vorzugsweise 10 bis 100°C mit einem 2-Aminopyrimidin- bzw. 2-Aminotriazinderivat VII um. Es können hierbei Basen wie tertiäre Amine zugesetzt werden, wodurch die Reaktion beschleunigt und die Produktqualität verbessert werden.

40

Geeignete Basen hierfür sind z. B. tertiäre Amine wie Pyridin, die Picoline, 2,4- und 2,6-Lutidin, 2,4,6-Collidin, p-Dimethylaminopyridin, 1,4-Diaza(2,2,2)bicyclooctan (DABCO) und 1,8-Diazabicyclo(5,4,0)-undec-7-en.

45

Zweckmäßig verwendet man als Lösungsmittel die in der Literatur angegebenen und/oder Halogenkohlenwasserstoffe wie Dichlormethan und Chlorbenzol, Ether wie Diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, Acetonitril, Dimethylformamid und/oder Essigsäureethylester in einer Menge von 100 bis 4000 Gew.-%, vorzugsweise von 1000 bis 2000 Gew.-%, bezogen auf die Ausgangsstoffe VI, VIII und IX.

Bezüglich des Druckes gelten die Angaben für Ausführungsform α).

50

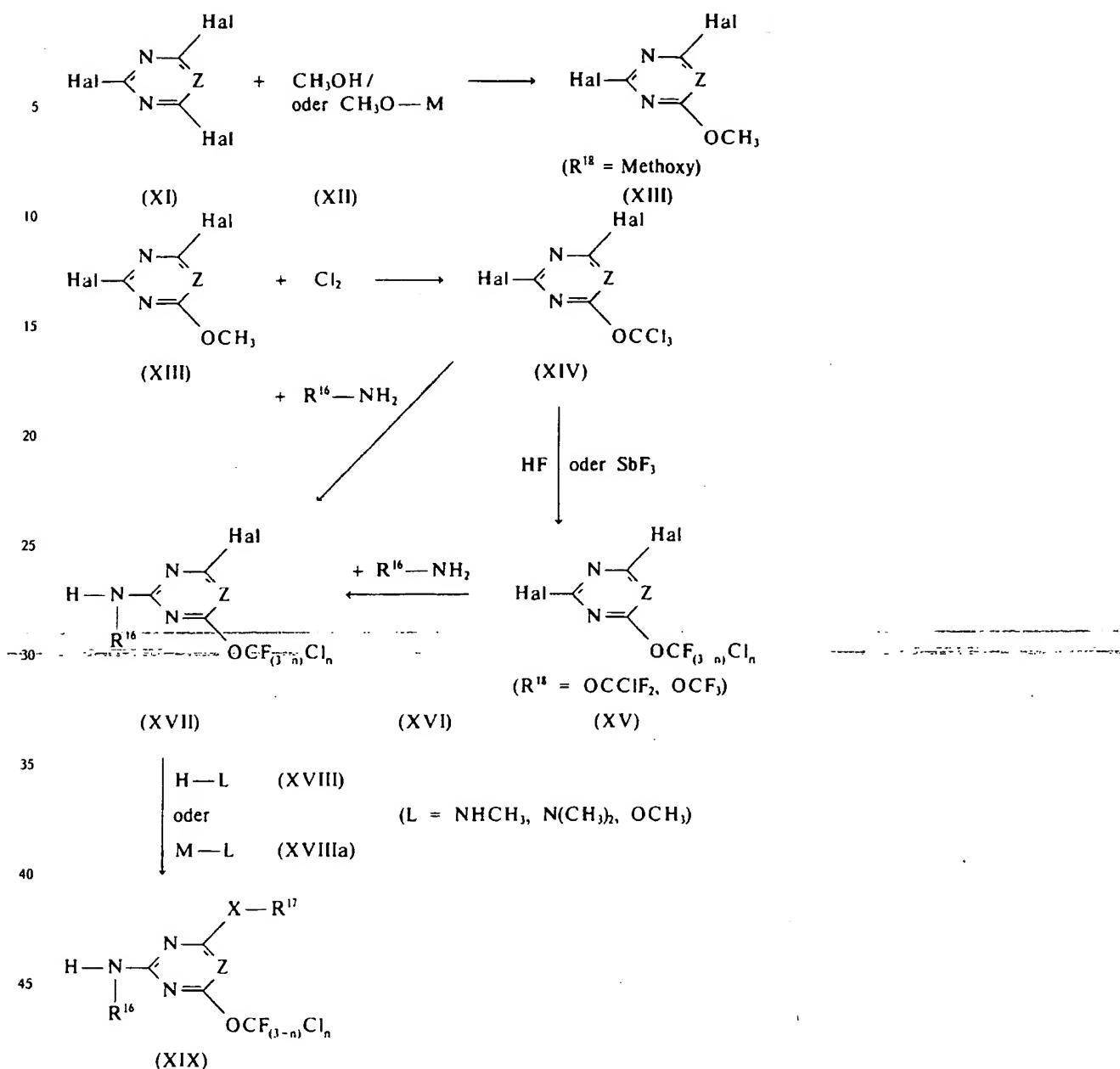
Die 2-Aminopyrimidin- und 2-Aminotriazin-Zwischenprodukte VII sind auf folgende vorteilhafte Weise zugänglich:

Formelschema 2

55

60

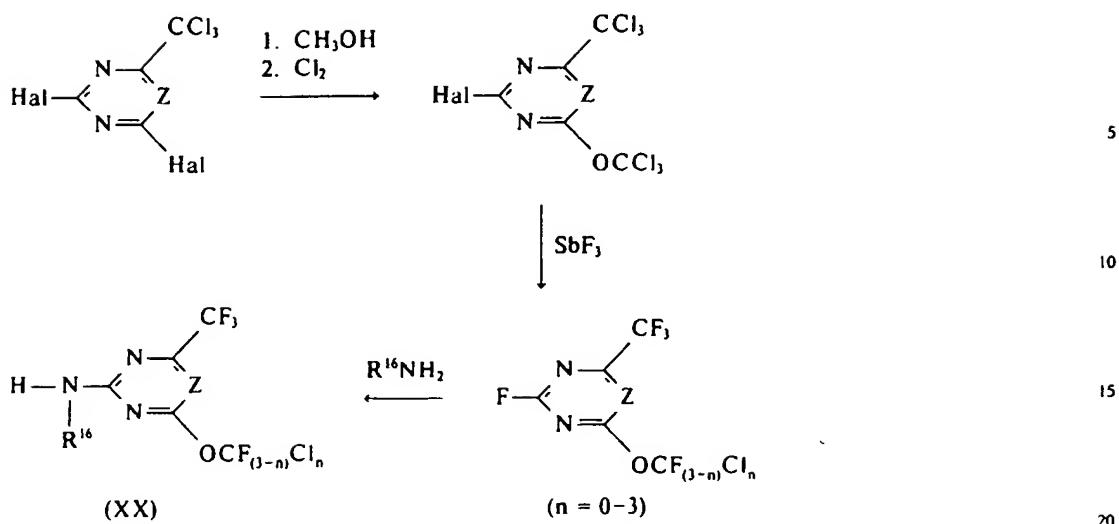
65



50 (Hal = Chlor oder Brom; M = Alkalimetallkation; n = 0-3)

55 In entsprechender Weise gelangt man zu den 2-Amino-6-trifluormethylpyrimidin und 2-Amino-6-trifluormethyl-1,3,5-triazinderivaten XX, wenn man anstelle der 2,4,6-Trihalogenverbindungen XI die entsprechenden 2,4-Dihalogen-6-trichlormethylpyrimidine gemäß Formelschema 3 umsetzt.

Formelschema 3



Ausgehend von den Zwischenprodukten XV in Formelschema 2 und Substitution des Halogenatoms in 4-Position durch die in Formelschema 3 beschriebene Reaktionssequenz (1. CH_3OH , 2. Cl_2 , 3. SBF_3) sowie anschließende Umsetzung mit $\text{R}^{13}-\text{NH}_2$ gelangt man zu den Zwischenprodukten XXI



Entsprechend Formelschema 2 kann man beispielsweise ein 2,4,6-Trihalogenpyrimidin XI, bekannt aus J. Med. Chem. 6, 688 (1963) oder käuflich zu erwerben, in einem aprotisch polaren Lösungsmittel 35

a) mit Methanol in Anwesenheit oder Abwesenheit einer Base oder
 b) mit einem Methanolat XII in Gegenwart von Methanol bei Temperaturen zwischen (-40) und 120°C zum Methoxy-pyrimidin XIII umsetzen. Diese Reaktionen können drucklos oder unter Druck (1 bis 10 bar, vorzugsweise 1 bis 5 bar), kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden.

M bedeutet ein Alkalimetallkation wie Lithium-, Natrium- und Kaliumkation oder das Äquivalent eines Erdalkalimetallkations wie Magnesium-, Calcium- und Bariumkation.

Für die Umsetzung des Trihalogenpyrimidins oder Trihalogen-1,3,5-triazins mit Methanol sind folgende Lösungsmittel geeignet: 45

Ether wie Methyl-tert.-butylether, Diethylether, Ethylpropylether, n-Butylethylether, Di-n-butylether, Diisobutylether, Diisoamylether, Di-isopropylether, Cyclohexylmethylether, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, Diethylenglycoldimethylether und Anisol, chlorierte Kohlenwasserstoffe wie 1,1,2,2-Tetrachlorethan, 1,1-Dichlorethylen, Chlorbenzol, 1,2-Dichlorbenzol und 1-Chlornaphthalin sowie entsprechende Gemische.

Zweckmäßig verwendet man das Lösungsmittel in einer Menge von 100 bis 2000 Gew.-%, vorzugsweise 500 bis 1500 Gew.-%, bezogen auf den Ausgangsstoff XI.

Zweckmäßig führt man jedoch die Umsetzung der Ausgangsstoffe XI mit Methanol direkt in überschüssigem Methanol als Lösungsmittel durch. Gegebenenfalls gibt man ein Alkalimethanolat XII in einer äquivalenten Menge oder einem Über- oder Unterschub von bis zu 5%, bezogen auf den Ausgangsstoff XI, zu einer Suspension des Ausgangsstoffes XI in der 5- bis 20fachen Gewichtsmenge Methanol als Lösungsmittel, bezogen auf den Ausgangsstoff XI, innerhalb bis zu einer Stunde bei einer Temperatur von (-20) bis 80°C. Zur Beendigung der Umsetzung führt man dann noch 1/2 bis 8 Stunden bei 0 bis 120°C, vorzugsweise 0 bis 100°C nach.

Zur Isolierung der Methoxy-pyrimidine oder Methoxy-1,3,5-triazine dienen die hierfür in der Literatur üblichen Aufarbeitungsmethoden wie destillative oder chromatographische Aufarbeitung. 60

Die Chlorierung des Methoxy-pyrimidins XIII mit Chlor zu dem Trichlormethoxy-pyrimidin XIV führt man beispielsweise bei einer Temperatur von 60 bis 180°C durch.

Als Chlorierungsmittel sind elementares Chlor oder Chlor abgebende Substanzen wie Sulfurylchlorid oder Phosphorpentachlorid geeignet. Chlor kann dabei auch *in situ* durch Oxydation von Chlorwasserstoffsäure, beispielsweise mit Braunstein oder durch anodische Chlorierung hergestellt werden. 65

Die Umsetzung kann in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels, beispielsweise einem chlorierten Kohlenwasserstoff wie Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Dichlorbenzol, einem Nitril

wie Acetonitril, Propionitril, einer Nitroverbindung wie Nitrobenzol, einer Carbonsäure wie Essigsäure, Propionsäure, einem Säureanhydrid wie Essigsäureanhydrid, einem Säurechlorid wie Chloracetylchlorid, α -Chlor-propionsäurechlorid, α,α -Dichlorpropionsäurechlorid, einem anorganischen Säurehalogenid wie Phosphortrichlorid oder Phosphoroxychlorid oder bevorzugt ohne Lösungsmittel in der Schmelze des Ausgangsstoffes XII

5 durchgeführt werden.

Gegebenenfalls kann man die Reaktion durch Zugabe eines Radikalstarters beschleunigen; als solcher eignet sich die Bestrahlung mit Licht, vorzugsweise UV-Licht oder die Zugabe von α,α' -Azoisobutyronitril, zweckmäßig in einer Menge von 0,2 bis 7 Mol%, bezogen auf den Ausgangsstoff XIII. Man kann die Reaktion auch durch Zugabe eines Katalysators beschleunigen; als solcher eignet sich Phosphorpentachlorid, zweckmäßig in einer Menge von 0,5 bis 7 Mol% bezogen auf den Ausgangsstoff XIII. In diesem Fall legt man den Ausgangsstoff XIII zusammen mit dem Katalysator vor und beginnt dann mit der Chlorierung. Statt des Phosphorpentachlorids kann man auch eine dieses unter den Reaktionsbedingungen bildende Ausgangskomponente, z. B. Phosphortrichlorid oder gelben Phosphor, zugeben und dann mit der Chlorierung beginnen.

Ausgangsstoff XIII kann mit Chlor in annähernd stöchiometrischer Menge oder vorzugsweise im Überschuß, vorteilhaft mit 3,1 bis 11, insbesondere 3,3 bis 5 mol Cl₂ je Equivalent Methoxy in dem Ausgangsstoff XIII umgesetzt werden. Die Umsetzung kann bei einer Temperatur von 60 bis 180°C, vorteilhaft von 100 bis 150°C, drucklos oder unter Druck kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden.

Chloriert man bei 1 bar, so werden zweckmäßig 3,3 bis 5 mol Chlorgas, bezogen auf ein Equivalent Methoxy in dem Ausgangsstoff XIII, eingesetzt, was einem Chlorumsatz von 91 bis 60% entspricht. Durch geeignete apparative Maßnahmen, z. B. durch Anwendung von mäßigem Überdruck, zweckmäßig 1 bis 10 bar, oder durch Verwendung einer Blasensäule, läßt sich der Chlorumsatz erhöhen. Vorteilhaft läßt man das Chlorgas möglichst lange mit der organischen Phase in Berührung kommen, indem diese beispielsweise stark gerührt wird oder das Chlorgas eine dicke Schicht der organischen Phase durchdringen muß.

Die Reaktionszeit beträgt im allgemeinen etwa 0,5 bis 12 Stunden.

In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens geht man so vor, daß man innerhalb von 0,5 bis 12 Stunden, vorzugsweise 1 bis 10 Stunden die erforderliche Menge Chlorgas unter intensivem Rühren in den flüssigen Ausgangsstoff XIII einleitet, wobei man zunächst bei einer Temperatur von 60 bis 80°C beginnt und diese – gegebenenfalls unter Ausnutzung des exothermen Charakters der Reaktion – kontinuierlich steigert, so daß gegen Ende die Umsetzung bei einer Temperatur von 100 bis 150°C durchgeführt wird. Bei größeren Reaktionsansätzen trägt man dem exothermen Charakter durch äußere Kühlung bzw. geeignete Dosierung der Chlormenge Rechnung; mit dem Abflauen der Reaktion entfernt man das Kältebad und kann gegebenenfalls noch nacherhitzen.

Die Aufarbeitung und Isolierung der Endstoffe kann in üblicher Weise erfolgen. Beispielsweise kann man aus der heißen organischen Phase mittels eines Inertgases Reste an Chlorwasserstoff, Chlor oder Katalysator austragen; dabei hinterbleibt in hoher Ausbeute ein bereits recht reines Rohprodukt. Durch Destillation oder Chromatographie kann es weiter gereinigt oder aber direkt für weitere Umsetzungen eingesetzt werden.

Die Umsetzung des Trichlormethoxy-pyrimidins oder Trichlormethoxy-1,3,5-triazins XIV mit einem Halogen-austauschmittel führt man beispielsweise bei einer Temperatur von 0 bis 170°C durch.

Als Halogen austauschmittel sind Antimontrifluorid in Gegenwart oder Abwesenheit katalytischer Mengen eines Antimon(V)salzes, z. B. Antimon(V)chlorid oder Fluorwasserstoff geeignet.

Zweckmäßig verwendet man einen Überschuß von 1 bis 200, vorzugsweise 5 bis 20 Mol% Antimontrifluorid pro Trichlormethylequivalent. Die Katalysatormenge an Antimon(V)salz beträgt zwischen 1 bis 20, vorzugsweise 5 bis 18 Mol% pro Trichlormethylequivalent. Vorzugsweise dosiert man den Ausgangsstoff XIV bei 90 bis 130°C zu der Mischung des Halogen austauschmittels und erwärmt dann noch zwischen 10 und ca. 120 Minuten auf eine Temperatur zwischen 140 bis 170°C. Anschließend wird durch Destillation aufgearbeitet.

Man kann die Reaktion jedoch auch kontinuierlich führen, den Ausgangsstoff XIV bei 140 bis 170°C innerhalb 10 bis ca. 120 Minuten zugeben und gleichzeitig unter verminderter Druck den entstehenden niedriger siedenden Endstoff XV abdestillieren. Spuren mitgerissener Antimonsalze lassen sich durch Extraktion mit konz. Salzsäure beseitigen.

Arbeitet man ohne Antimon(V)salz-Katalyse oder setzt nur geringe Mengen, z. B. 0,2 bis 1 Mol% ein, und reduziert die Menge an Antimontrifluorid auf 60 bis 90 Mol% pro Trichlormethylequivalent, so bleibt der Halogen austausch auf der Chlordifluormethoxystufe stehen.

Anstelle von Antimontrifluorid kann der Halogen austausch auch mit Fluorwasserstoff bei 0 bis 170°C, vorzugsweise 40 bis 120°C, durchgeführt werden. Hierzu versetzt man in einem Autoklaven den Ausgangsstoff XIV mit einem Überschuß von 300 bis 700, vorzugsweise 350 bis 400 Mol% Fluorwasserstoff pro Trichlormethylequivalent und röhrt 10 Minuten bis ca. 10 Stunden. Nach dem Entspannen und der Entfernung flüchtiger Bestandteile wird wie beschrieben aufgearbeitet.

Die Umsetzung des Fluormethoxy-pyrimidins oder Fluormethoxy-1,3,5-triazins XV mit einem Amin XVI führt man beispielsweise bei einer Temperatur von (-80) bis 40°C durch.

Unter den Aminen, welche eingesetzt werden können, sollen die folgenden erwähnt werden: Ammoniak, Methylamin, Ethylamin, n-Propylamin, Isopropylamin, n-Butylamin, Isobutylamin, sek.-Butylamin, tert.-Butylamin, 2-Propenylamin, 2-Methylethenylamin, 2-Butenylamin, 3-Butenylamin, 1-Methyl-2-propenylamin, 2-Methyl-2-propenylamin, Propargylamin, 2-Butinylamin, 3-Butinylamin und 1-Methyl-2-propinylamin.

Die 2-Halogen-pyrimidine oder 2-Halogen-1,3,5-triazine XIV oder XV können in einem aprotisch polaren Lösungsmittel mit den Aminen XVI bei einer Temperatur von (-80) bis 40°C umgesetzt werden, wobei man das Amin XVI entweder in einem Überschuß einsetzt oder eine organische Hilfsbase verwendet.

Für die Umsetzung des 2,6-Dihalogen-pyrimidins bzw. des 2-Halogen-1,3,5-triazins XIV oder XV mit dem Amin XVI sind beispielsweise folgende Lösungsmittel geeignet:

Ether wie Methyl-tert.-butylether, Diethylether, Ethylpropylether, n-Butylethylether, Di-n-butylether, Diisobutylether, Diisoamylether, Diisopropylether, Cyclohexylmethylether, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, Diethylenglycoldimethylether und Anisol, Ester wie Ethylacetat, n-Butylacetat und Isobutylacetat sowie chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Methylchlorid, 1,1,2,2-Tetrachlorethan, 1,1-Dichlorethen, 1,2-Dichlorethen, Chlorbenzol, 1,2-Dichlorbenzol und 1-Chlornaphthalin und Gemische dieser Lösungsmittel.

Zweckmäßig verwendet man das Lösungsmittel in einer Menge von 100 bis 2000 Gew.-%, vorzugsweise 400 bis 1200 Gew.-%, bezogen auf den Ausgangsstoff XV.

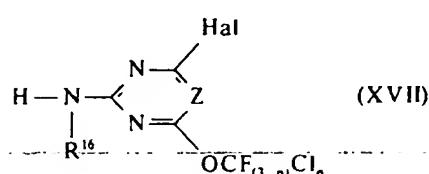
Vorteilhaft gibt man 1,8 bis 2,5, insbesondere 1,95 bis 2,2 mol-Equivalent des Amins XVI, bezogen auf den Ausgangsstoff XIV oder XV innerhalb 0,5 bis 2 Stunden zu einer Mischung von Ausgangsstoff XIV bzw. XV in einem der vorgenannten Lösungsmittel bei (-80) bis 40°C, vorzugsweise (-70) bis 25°C, röhrt bis zur Vervollständigung der Reaktion bis zu 3 Stunden nach und läßt dann zur Aufarbeitung auf 25°C erwärmen.

Setzt man nur ungefähr stöchiometrische Mengen des Amins XVI ein, so verwendet man zweckmäßig 0,9 bis 1,1 Equivalente einer organischen Hilfsbase, bezogen auf den Ausgangsstoff XV. Als Hilfsbase eignen sich organische Basen wie Trimethylamin, Triethylamin, N-Ethyl-diisopropylamin, Triisopropylamin, N,N-Dimethyl-anilin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, N-Methylpyrrolidin, Pyridin, Chinolin, α , β , γ -Picolin, 2,4- und 2,6-Lutidin und Triethylendiamin.

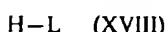
Die Reaktion kann drucklos oder unter Druck kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden.

Zur Aufarbeitung extrahiert man das Umsetzungsgemisch mit Wasser zur Entfernung der Salze, trocknet und reinigt die organische Phase, z. B. durch Chromatographie. Man kann jedoch auch direkt die organische Phase einengen und den Rückstand mit einem Lösungsmittel verrühren.

Die 2-Amino-4-fluoralkoxy-pyrimidine und 2-Amino-4-fluoralkoxy-1,3,5-triazine XIX erhält man vorteilhaft in der Weise, daß man 2-Amino-4-fluoralkoxy-6-halogen-pyrimidine bzw. -triazine der Formel XVII

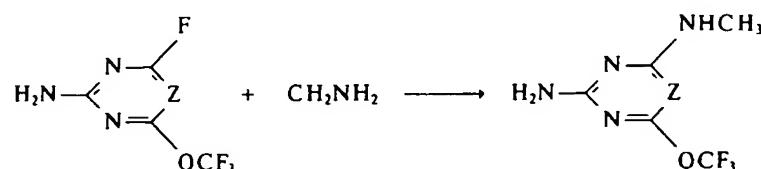


in der Hal für Fluor, Chlor oder Brom steht und R¹⁶ und n die vorgenannte Bedeutung haben, mit einem Nucleophil der Formel XVIII

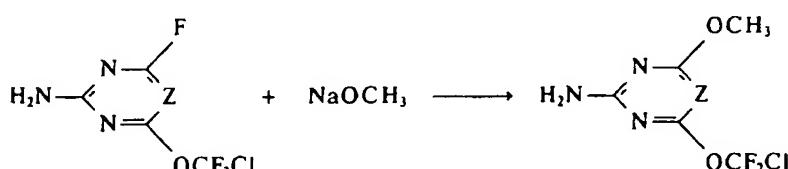


oder dessen Salz umsetzt;
L = NHCH₃, N(CH₃)₂, OCH₃.

Die Umsetzung kann für den Fall der Verwendung von 2-Amino-4-fluor-6-trifluormethoxypyrimidin oder -triazin und Methylamin durch folgendes Schema beschrieben werden:



Für den Fall der Verwendung von 2-Amino-4-fluor-6-chlordinfluormethoxy-pyrimidin oder -triazin und Natriummethylat läßt sich die Umsetzung durch folgendes Schema wiedergeben:



Das Verfahren liefert die 2-Amino-4-fluoralkoxy-pyrimidine und -triazine in hoher Ausbeute und Reinheit. Entgegen der Erwartung werden Fluoralkoxygruppen nicht substituiert. Auch das in der Etherseitenkette stehende Chloratom bleibt trotz der alkalischen Reaktionsbedingungen erhalten.

Die Umsetzung des 2-Amino-4-fluoralkoxy-pyrimidins oder des 2-Amino-4-fluoralkoxy-1,3,5-triazins XVII mit einem Nucleophil XVIII oder dessen Salz XVIIIa führt man beispielsweise bei einer Temperatur von (-80) bis 80°C durch. Als Nucleophile XVIII sind Ammoniak, aliphatische Amine, Alkohole und Thiole geeignet.

Die 4-Halogen-pyrimidine und 4-Halogen-1,3,5-triazine XVII können in einem aprotisch polaren Lösungsmittel mit den Aminen XVII bei einer Temperatur von (-80) bis +80°C, vorteilhaft, (-30) bis +20°C umgesetzt

werden, wobei man das Amin XVII entweder in einem Überschuß einsetzt oder eine organische Hilfsbase verwendet.

Für die Umsetzung des 4-Halogen-pyrimidins bzw. 4-Halogen-1,3,5-triazins XVII mit Amin XVIII sind folgende Lösungsmittel geeignet:

5 Ether wie Methyl-tert.-butylether, Diethylether, Ethylpropylether, n-Butylethylether, Di-n-butylether, Diisobutylether, Diisoamylether, Diisopropylether, Cyclohexylmethylether, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, Diethylenglykoldimethylether und Anisol, Ester wie Ethylacetat, n-Butylacetat und Isobutylacetat sowie chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Methylchlorid, 1,1,2,2-Tetrachlorethan, 1,1-Dichlorethen, 1,2-Dichlorethen, Chlorbenzol, 1,2-Dichlorbenzol und 1-Chlornaphthalin und Gemische dieser Lösungsmittel.

10 Zweckmäßig verwendet man das Lösungsmittel in einer Menge von 100 bis 2000 Gew.-%, vorzugsweise 400 bis 1200 Gew.-%, bezogen auf den Ausgangsstoff XVII.

Vorteilhaft gibt man 1,8 bis 2,5, insbesondere 1,95 bis 2,2 mol-Equivalente des Amins XVIII, bezogen auf den Ausgangsstoff XVII innerhalb 0,5 bis 2 Stunden zu einer Mischung von Ausgangsstoff XVIII in einem der vorgenannten Lösungsmittel bei (-80) bis 80°C, vorzugsweise (-30) bis 25°C, röhrt bis zur Vervollständigung der Reaktion (ca. 3 Stunden) nach und läßt dann zur Aufarbeitung auf 25°C erwärmen.

15 Setzt man nur ungefähr stöchiometrische Mengen des Amins XVIII ein, so setzt man zweckmäßig 0,9 bis 1,1 Equivalente einer proganischen Hilfsbase, bezogen auf den Ausgangsstoff XVII, zu. Als Hilfsbase eignen sich organische Basen wie Trimethylamin, Triethylamin, N-Ethyl-diisopropylamin, Triisopropylamin, N,N-Dimethyl-anilin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, N-Methylpyrrolidin, Pyridin, Chinolin, α -, β -, γ -Picolin, 2,4- und 2,6-Lutidin und Triethylendiamin.

20 Wird die Umsetzung mit Alkoholen durchgeführt, kann man analog der für Amine beschriebenen Reaktionsweise verfahren. Vorteilhaft gibt man das Nucleophil in einer Menge von 0,9 bis 1,3 mol-Equivalenten, bezogen auf den Ausgangsstoff XVII innerhalb 0,5 bis 2 Stunden zusammen mit einer der vorgenannten Hilfsbasen zu einer Mischung von Ausgangsstoff IVb in einem der vorgenannten Lösungsmittel bei (-30) bis 20°C, röhrt bis zur Vervollständigung der Reaktion (ca. 3 Stunden) nach und läßt dann zur Aufarbeitung auf 25°C erwärmen.

25 Neben den genannten sind als Lösungsmittel auch Ketone; z. B. Aceton, Methylethylketon; dipolare aprotische Lösungsmittel, z. B. Acetonitril, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon, 1,3-Dimethylimidazolin-2-on; Aromaten, z. B. Benzol, Toluol, Xylool oder entsprechende Gemische geeignet.

30 Vorteilhaft kann man im-Fall des Einsatzes von Alkoholen als Nucleophile diese direkt als Lösungsmittel verwenden. Besonders bevorzugt sind Salze von Alkoholen oder Thiolen, die den Einsatz einer organischen Hilfsbase entbehrlich machen. Sie werden auf bekannte Weise unter Verwendung von Alkali- oder Erdalkalimetallen oder Metallhydriden, z. B. Lithiumhydrid, Natriumhydrid, Kaliumhydrid oder Calciumhydrid hergestellt.

Die Reaktion kann drucklos oder unter Druck, kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden.

35 Zur Aufarbeitung extrahiert man das Umsetzungsgemisch mit Wasser zur Entfernung der Salze, trocknet und reinigt die organische Phase, z. B. durch Chromatographie. Die Umsetzungsprodukte sind jedoch meist genügend rein, so daß man nur von dem ausgefallenen Salz abzufiltrieren und die organische Phase einzuhängen braucht.

Ausführungsform γ) in Formelschema 1

40 Man setzt ein Sulfonamid der Formel IX in an sich bekannter Weise (EP-A-1 41 777) in einem inerten organischen Lösungsmittel mit ungefähr der stöchiometrischen Menge eines Phenylcarbamats X bei einer Temperatur von 0 bis 120°C, vorzugsweise 20 bis 100°C um. Die Reaktion kann drucklos oder unter Druck (bis 50 bar), vorzugsweise bei 1 bis 5 bar, kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden.

45 Geeignete Lösungsmittel sind neben den in der oben zitierten Literatur aufgeführten, z. B. Nitrokohlenwasserstoffe wie Nitroethan und Nitrobenzol, Nitrile wie Acetonitril und Benzonitril, Ester wie Essigsäureethylester, Amide wie Dimethylformamid und/oder Ketone wie Aceton. Bevorzugt wird die Umsetzung in Essigsäure-ethylester als Lösungsmittel und mit Pyridin oder einem der vorstehend genannten tertiären Amin als Base.

50 Die als Ausgangsstoffe der Formel IX benötigten Sulfonamide lassen sich aus substituierten Anilinen, z. B. Anthranilestern oder -imiden, 2-Halogenanilinen oder 2-Halogenalkylanilinen durch Meerwein-Reaktion und anschließende Umsetzung mit Ammoniak herstellen.

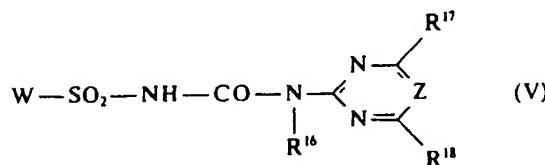
Spezielle Beispiele für herbizide (Hetero)aryl-Sulfonylharnstoffe der Formel V, deren Kulturpflanzenverträglichkeit durch N-Dichloracetyl-diacabicycloalkane I verbessert werden kann, sind in der folgenden Tabelle 5 aufgeführt.

55

60

65

Tabelle 5:(Hetero)aryl-Sulfonylharnstoffe



5

10

Nr.	W	R ¹³	R ¹⁴	R ¹⁵	Z	Lit.
5.01	2-Cl-phenyl	H	CH ₃	OCH ₃	N	DE-A 27 15 786
5.02	2-CH ₃ OCO-phenyl	H	CH ₃	OCH ₃	N	EP-A 0 07 687
5.03	2-CH ₃ OCO-phenyl	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	N	EP-A 2 02 830
5.04	2-(CICH ₂ -CH ₂ O)-phenyl	H	CH ₃	OCH ₃	N	EP-A 0 44 808
5.05	2-(CH ₃ O-CH ₂ CH ₂ O)-phenyl	H	OCH ₃	OCH ₃	N	EP-A 0 44 807
5.06	2-CH ₃ OCO-phenyl	H	NHCH ₃	OC ₂ H ₅	N	EP-A 1 36 061
5.07	2-CH ₃ OCO-phenyl	H	CH ₃	CH ₃	CH	EP-A 0 07 687
5.08	2-C ₂ H ₅ OCO-phenyl	H	Cl	OCH ₃	CH	US 45 47 215
5.09	2-CH ₃ OCO-benzyl	H	OCH ₃	OCH ₃	CH	EP-A 0 51 466
5.10	2-(CH ₃ OCO)-thien-3-yl	H	CH ₃	OCH ₃	N	EP-A 0 30 142
5.11	3-[(CH ₃) ₂ CO]-pyrid-2-yl	H	OCH ₃	OCH ₃	CH	EP-A 2 37 292
5.12	1-CH ₃ -4-CH ₃ OCO-pyrazol-5-yl	H	OCH ₃	OCH ₃	CH	JP 59/219 281*)
5.13	3-CF ₃ -pyrid-2-yl	H	OCH ₃	OCH ₃	CH	EP-A 1 84 385
5.14	3-(C ₂ H ₅ -SO ₂)-pyrid-2-yl	H	OCH ₃	OCH ₃	CH	WO-A 88-4297
5.15	2-Cl-imidazo[1,2-a]-pyrid-3-yl	H	OCH ₃	OCH ₃	CH	EP-A 2 38 070

*)[CA 102, 220 905].

30

Herbizide Wirkstoffe und antidotisch wirkende Verbindungen können gemeinsam oder getrennt nach dem Auflaufen auf die Blätter und Sprosse der Kulturpflanzen und der unerwünschten Gräser ausgebracht werden. Bevorzugt wird das antidotisch wirkende Mittel gleichzeitig mit dem herbiziden Wirkstoff ausgebracht. Auch eine getrennte Ausbringung, wobei das Antidot zuerst und anschließend der herbizide Wirkstoff auf das Feld gebracht werden, ist möglich. Herbizider Wirkstoff und Antidot können hierbei als Spritzmittel in suspendierbarer, emulgierbarer oder löslicher Form gemeinsam oder getrennt formuliert vorliegen.

35

Herbizide aus den Klassen der Imidazolin-Derivate II, der Pyrimidin- und Triazin-Derivate III, der Picolinsäurederivate IV und der (Hetero)aryl-Sulfonylharnstoffe V werden auch durch Behandlung der Kulturpflanzensamen oder der Stecklinge mit dem Antidot vor der Aussaat bzw. vor dem Auspflanzen für die Kulturpflanzen verträglicher. Der herbizide Wirkstoff wird dann allein in der üblichen Weise appliziert.

40

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 0,1 bis 10 g, vorzugsweise 1 bis 2 g, je Kilogramm Saatgut benötigt.

45

Bei der Applikation des Antidot durch Samenquellung oder bei der Stecklingsbehandlung werden bevorzugt Lösungen eingesetzt, die den antagonistischen Wirkstoff in einer Konzentration von 1 bis 10 000 ppm, insbesondere 100 bis 10 000 ppm, enthalten.

Für Herbizide aus den Klassen der Imidazolin-Derivate II, der Pyrimidin- und Triazin-Derivate III, der Picolinsäurederivate IV und der (Hetero)aryl-Sulfonylharnstoffe V werden unterschiedliche Mengen einer antidotisch wirkenden Verbindung benötigt, wenn das jeweilige Herbizid in verschiedenen Kulturen eingesetzt wird. Die Mengenverhältnisse sind in breiten Bereichen variabel. Sie sind ebenfalls abhängig von der Struktur des jeweiligen Herbizids und von der jeweiligen Zielkultur. Geeignete Anteilerverhältnisse von herbizidem Wirkstoff zu antidotisch wirkender Verbindung liegen zwischen 1 : 10 bis 1 : 0,01; vorzugsweise zwischen 1 : 4 bis 1 : 0,1 Gew.-Teile.

50

Die erfundungsgemäßen Mittel bzw. bei getrennter Ausbringung die herbiziden Wirkstoffe oder das Antidot werden beispielsweise in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen, auch hochprozentige wässrige, ölige oder sonstige Suspensionen, oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubermitteln, Streumitteln oder Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken.

55

Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten und Öldispersionen kommen Mineralölfractionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle, sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Benzol, Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, z. B. Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Chlorbenzol, Isophoron, stark polare Lösungsmittel, wie z. B. Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon und Wasser, in Betracht.

60

Wässrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Pasten oder netzbaren Pulvern (Spritzpulvern), Öldispersionen durch Zusatz von Wasser bereitet werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder

65

Öldispersionen können herbizider Wirkstoff und/oder Antidot als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus herbizidem Wirkstoff und/oder Antidot Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

5 Als oberflächenaktive Stoffe kommen Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsulfinsäure, Naphthalinsulfinsäure, Phenolsulfinsäure, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Alkali- und Erdalkalisalze der Dibutynaphthalinsulfinsäure, Laurylethersulfat, Fettalkoholsulfate, fettsaure Alkali- und Erdalkalisalze, Salze sulfatierter Hexadecanole, Heptadecanole, Octadecanole, Salze von sulfatierten Fettalkoholglykolethern, Kondensationsprodukte von sulfonierte Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfinsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenocetylphenolether, ethoxyliertes Isooctylphenol-, Octylphenol, Nonylphenol, Alkylphenolpolyglykolether, Tributylphenylpolyglykolether, Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxyliertes Polyoxypropyl, Laurylalkoholpolyglykoletheracetal, Sorbitester, Lignin-Sulfatblaugen und Methylcellulose in Betracht.

10 Pulver, Streu- und Stäubmittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen von herbizidem Wirkstoff und/oder Antidot mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

15 Granulate, z. B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulat, können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind z. B. Mineralerden wie Silicagel, Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein, Kreide, Talkum, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie z. B. Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehle, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver und andere feste Trägerstoffe.

20 Die Formulierungen enthalten zwischen 0,1 und 95 Gew.-% an herbizidem Wirkstoff und Antidot, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gew.-%. Die Aufwandmengen an herbizidem Wirkstoff betragen 0,005 bis 2 kg/ha.

25 Die neuen herbiziden Mittel können neben dem N-Dichloracetyl-diazabicycloalkan I als Antidot und dem Herbizid aus der Gruppe der Imidazolin-Derivate II bzw. der Pyrimidin- und Triazinderivate III bzw. der Picolinsäurederivate IV bzw. der (Hetero)aryl-Sulfonylharnstoffe V weitere herbizide oder wachstumsregulierende Wirkstoffe anderer chemischer Struktur enthalten, wobei der antagonistische Effekt erhalten bleibt.

Beispiele zur biologischen Wirkung

30 Der Einfluß verschiedener Vertreter der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel bzw. Mittelkombinationen, bestehend aus Herbizid und antidotischer Verbindung, auf das Wachstum von erwünschten und unerwünschten Pflanzen im Vergleich zum herbiziden Wirkstoff allein wurde durch die folgenden biologischen Beispiele aus Gewächshausversuchen belegt:

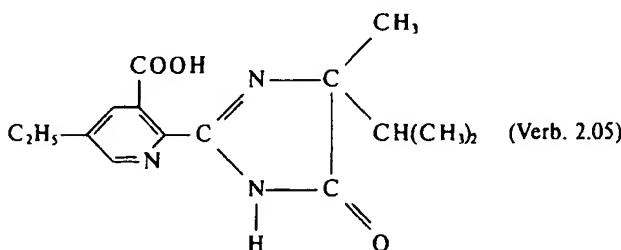
35 Bei Gewächshausversuchen dienten als Kulturgefäße Plastikblumentöpfe mit rund 300 cm³ Inhalt und lehmigem Sand mit etwa 3,0% Humus als Substrat. Die Samen der Testpflanzen wurden nach Arten getrennt, flach eingesät und befeuchtet. Danach wurden die Gefäße mit durchsichtigen Plastikhauben abgedeckt, bis die Samen 40 gleichmäßig gekeimt und die Pflanzen angewachsen waren.

Liste der Testpflanzen

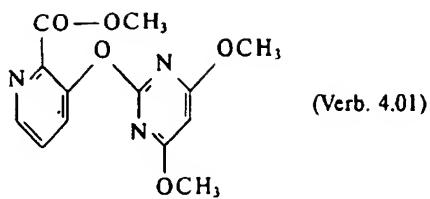
	Lateinischer Name	Deutscher Name	Englischer Name
45			
	Zea mays	Mais	Indian corn
50	Amaranthus retroflexus	Amaranth	pigweed
	Setaria viridis	Borstenhirse	green foxtail

55 Für die Nachauflaufbehandlung wurden die Testpflanzen je nach Wuchsform erst bis zu einer Wuchshöhe von 3 bis 20 cm angezüchtet und erst dann behandelt. Die herbiziden Mittel wurden hierbei in Wasser als Verteilungsmittel suspendiert oder emulgiert und mittels fein verteiler Düsens gespritzt.

Als Beispielherbizid für Imidazolin-Derivate der Formel II diente



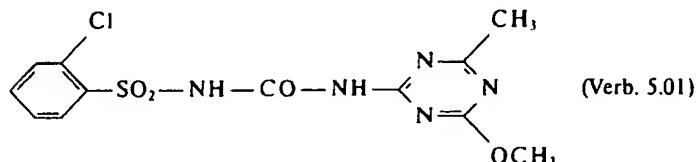
Als Beispielherbizid für Picolinsäurederivate der Formel IV diente



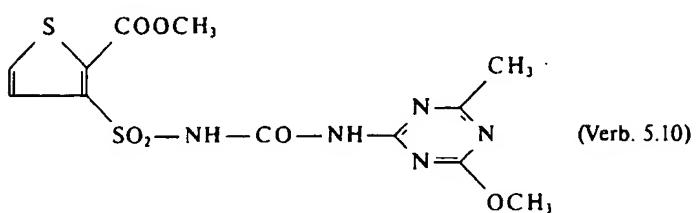
5

Als Beispielherbizid für (Hetero)aryl-Sulfonylharnstoffe der Formel V dienten

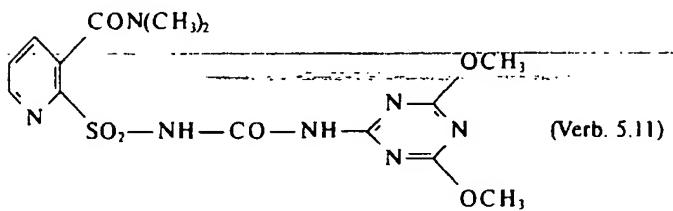
10



15



20



30

35

Sämtliche antidotisch wirkenden Verbindungen wurden für die Nachauflaufbehandlung in einem Gemisch, bestehend aus 80 Gew.-% Cyclohexenon als Lösungsmittel und 20 Gew.-% Tensid (Emulphor EL [8fach ethoxyliertes Rizinusöl (caster oil)]) mit 10 Gew.-% Wirkstoff aufbereitet.

Zum Vergleich wurden die herbiziden Wirkstoffe 2.05, 4.01, 5.01, 5.10 und 5.11 jeweils als 10 bis 20 gew.-%iges Emulsionskonzentrat formuliert und jeweils unter Zugabe von derjenigen Menge an Lösungsmittelsystem in die Spritzbrühe eingesetzt, mit welcher die antidotisch wirkende Verbindung in den Tabellen Aufwandmengen ausgebracht wurden.

Nach Applikation der Wirkstoffmischung wurden die Testpflanzen im Gewächshaus kultiviert, und zwar wärmeliebende Arten bei etwa 18 bis 30°C, solche gemäßigterer Klima bei ca. 10 bis 25°C.

Die Versuchsperiode erstreckte sich über 3 bis 5 Wochen, während dieser Zeit wurden die Pflanzen gepflegt, und ihre Reaktion auf die einzelnen Behandlungen wurde erfaßt.

Bewertet wurde die Schädigung durch chemische Mittel anhand einer Skala von 0 bis 100% im Vergleich zu den unbehandelten Kontrollpflanzen. Dabei bedeutet 0% keine Schädigung und 100% eine völlige Zerstörung der Pflanzen.

Die Tabellen 6 bis 8 dokumentieren die antidotische Wirkung von 5-Dichloracetyl-3,3,6-trimethyl-9-oxo-1,5-diazabicyclo(4.3.0)nonan.

40

45

50

55

60

65

Tabelle 6

Verbesserung der Verträglichkeit des Herbizids 4.01 für Mais durch Zumischen einer antidotischen Beispielderbindung bei Nachlaufbehandlung; Gewächshausversuch

	Aufwandmenge [kg/ha a. S.] Herbizid Nr. 4.01	Antidot Nr. 1.10	Kulturpflanze Zea mays	Unerwünschte Pflanzen Amaranthus retroflexus	Setaria viridis
10	0,12	—	80	85	80
	0,12	0,5	50	90	85
15	0,06	—	65	80	75
	0,06	0,25	40	85	80
	0,03	—	65	80	70
	0,03	0,125	30	80	75

20 Aus Tabelle 6 ist zu erkennen, daß die N-Dichloracetyl-diazacycloalkane I die Verträglichkeit des Picolinsäurederivates 4.01 für Kulturpflanzen aus der Familie der Gramineen (Gräser) insbesondere bei sehr niedrigen Aufwandmengen deutlich erhöhen.

Tabelle 7

25 Verbesserung der Verträglichkeit des Herbizids 2.05 für Mais durch Zumischen einer antidotischen Beispielderbindung bei Nachlaufbehandlung; Gewächshausversuch

	Aufwandmenge [kg/ha a. S.] Herbizid Nr. 2.05	Antidot Nr. 1.10	Kulturpflanze Zea mays Sorte "Lixis"	Unerwünschte Pflanzen Amaranthus retroflexus	Setaria viridis
30	0,125	—	60	100	100
35	0,125	0,125	30	100	98
	0,063	—	55	100	100
	0,063	0,063	20	100	100
40	0,032	—	35	100	100
	0,032	0,032	20	100	98

45 Aus Tabelle 7 ist zu erkennen, daß die N-Dichloracetyl-diazacycloalkane I die Verträglichkeit des Picolinsäurederivates 2.05 für Kulturpflanzen aus der Familie der Gramineen (Gräser) deutlich verbessern, wobei die herbizide Wirkung gegen unerwünschte Gräser hervorragend bleibt.

Tabelle 8

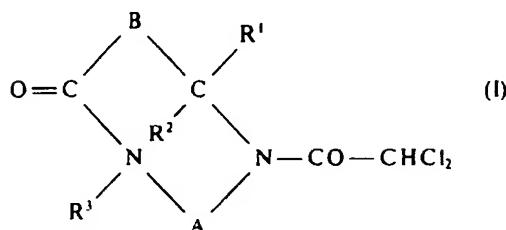
50 Verbesserung der Verträglichkeit des Herbizids 5.01, 5.10 und 5.11 für Mais durch Zumischen einer antidotischen Beispielderbindung 1.10 bei Nachlaufbehandlung; Gewächshausversuch

	Herbizid Nr.	Aufwandmenge [kg/ha a. S.] Herbizid	Antidot	Kulturpflanze Zea mays Sorte "Lixis"	Unerwünschte Pflanzen Amaranthus retroflexus	Setaria viridis
55	5.01	0,0125	—	75	95	98
	5.01	0,0125	0,0125	25	98	100
60	5.10	0,05	—	30	60	98
	5.10	0,05	0,05	0	60	98
	5.11	0,075	—	30	100	100
	5.11	0,075	0,075	0	98	100

65 Aus Tabelle 8 ist zu erkennen, daß mit einer Mischung aus einem N-Dichloracetyl-diazacycloalkane I und einem herbizid wirksamen Sulfonylharnstoff unerwünschte Gräser sehr gut bekämpft werden können. Für Kulturpflanzen aus der Familie der Gramineen (Gräser) ist die Mischung dagegen sehr gut bis völlig verträg-

lich.

Patentansprüche

1. Herbizide Mittel, enthaltend mindestens ein antagonistisch wirksames N-Dichloracetyl-diazacycloalkan 5
der allgemeinen Formel I

10

15

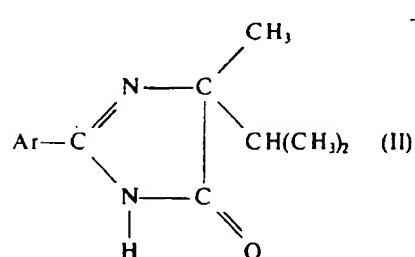
in der die Variablen die folgende Bedeutung haben:

A eine Alkylenkette mit 1 bis 4 Gliedern, wobei jede Methylengruppe noch eine oder zwei Methylgruppen tragen kann; 20

B eine chemische Bindung oder eine Alkylenkette mit 2 bis 4 Gliedern, wobei jede Methylengruppe noch eine oder zwei Methyl- oder Methoxygruppen tragen kann;

R¹ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl;R², R³ Wasserstoff oder Methyl, wenn B eine chemische Bindung bedeutet oder 25
R² und R³ gemeinsam eine chemische Bindung, wenn für eine Alkylenkette steht,
und mindestens einen herbiziden Wirkstoff aus der Gruppe der

A) Imidazolin-Derivate der allgemeinen Formel II

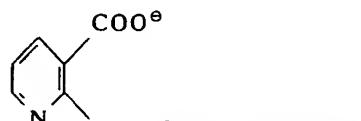
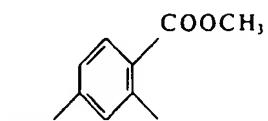
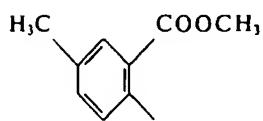


30

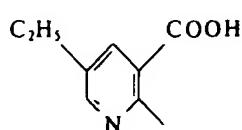
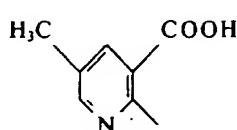
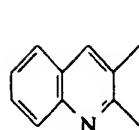
35

40

in der Ar für einen der folgenden aromatischen oder heteroaromatischen Reste steht:



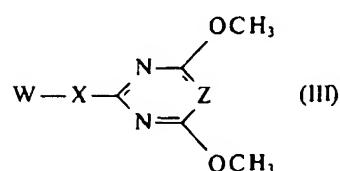
45



50

55

B) Pyrimidin- und Triazinderivate der allgemeinen Formel III

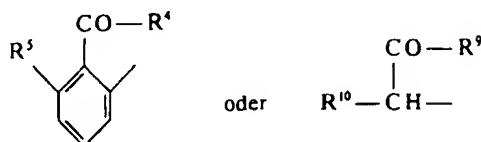


60

65

in der die Variablen die folgende Bedeutung haben:
Z = N— oder =CH—,

X Sauerstoff oder Schwefel und
W einen Rest



wobei die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

R⁴ Wasserstoff,

die Pyrrolgruppe, die Pyrazolgruppe, die Imidazolgruppe oder eine Triazolgruppe, wobei diese Heterocyclen noch einen oder zwei Reste tragen können, ausgewählt aus einer Gruppe bestehend aus Halogen, C₁—C₄-Alkyl, partiell oder vollständig halogeniertem C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Alkoxy, partiell oder vollständig halogeniertem C₁—C₄-Alkoxy und C₁—C₄-Alkylthio, und wobei die Heterocyclen zusätzlich noch so viele Halogenatome tragen kann, wie substituierbare C-Atome vorhanden sind; die Succinyliminoxygruppe, ein Rest —OR⁶ oder —O—N=CR⁷R⁸, wobei

R⁶ Wasserstoff, ein Alkalimetallatom, ein Äquivalent eines Erdalkalimetallatoms, ein Ammonium, das ein bis drei C₁—C₄-Alkylgruppen tragen kann,

eine C₃—C₁₂-Cycloalkylgruppe, die noch einen bis drei Alkylreste tragen kann,

eine C₁—C₁₀-Alkylgruppe, die unsubstituiert oder mit 1 bis 5 Halogenatomen substituiert sein kann und die noch einen der folgenden Reste tragen kann: Cyano, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Alkylthio,

C₁—C₄-Alkylcarbonyl, C₁—C₈-Alkoxy carbonyl, C₃—C₁₂-Cycloalkyl, Phenyl, Phenoxy, Phenylcarbonyl oder einen 5gliedrigen Heteroaromat mit einem bis drei Stickstoffatomen als Heteroatomen, wobei nicht alle drei Stickstoffatome gleichzeitig benachbart sein können, und wobei die aromatischen und heteroaromatischen Reste ihrerseits noch einen bis drei Substituenten tragen können, ausgewählt aus einer Gruppe bestehend aus Halogen, C₁—C₄-Alkyl, partiell oder vollständig halogeniertem Alkyl,

C₁—C₄-Alkoxy, partiell- oder vollständig halogeniertem C₁—C₄-Alkoxy und C₁—C₄-Alkylthio und wobei die aromatischen und-heteroaromatischen Reste zusätzlich noch so viele Halogenatome tragen können, daß die Gesamtzahl ihrer Substituenten 4 oder 5 beträgt,

eine C₂—C₆-Alkygruppe, welche in der 2-Position einen der folgenden Reste trägt: C₁—C₆-Alkoxyimino, C₃—C₆-Alkenyloxyimino, partiell oder vollständig halogeniertes C₃—C₆-Alkenyloxyimino, oder Benzyloxyimino,

eine C₃—C₆-Alkenyl- oder eine C₃—C₆-Alkinylgruppe, die beide noch ein bis fünf Halogenatome tragen können, oder

die Phenylgruppe, die einen bis drei Reste tragen kann, ausgewählt aus einer Gruppe bestehend aus Halogen, C₁—C₄-Alkyl und C₁—C₄-Alkoxy, wobei die Phenylgruppe zusätzlich noch so viele Halogenatome tragen kann, daß die Gesamtzahl der Reste 4 oder 5 beträgt, und

40 R⁷, R⁸ die Phenylgruppe oder eine C₁—C₂₀-Alkylgruppe, die noch einen Phenyl-, C₁—C₄-Alkoxy- oder C₁—C₄-Alkylthiorest tragen kann, oder R⁷ und R⁸ zusammen eine C₃—C₁₂-Alkenenkette, die noch einen bis drei C₁—C₄-Alkylreste tragen kann;

R⁵ Wasserstoff,

Halogen,

45 partiell oder vollständig halogeniertes C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Alkoxy, partiell oder vollständig halogeniertes C₁—C₄-Alkoxy, Formyl, C₁—C₈-Alkoxy carbonyl,

eine C₃—C₆-Alkenyl, C₃—C₆-Alkinyl-, C₃—C₆-Alkenyloxy- oder C₃—C₆-Alkinyloxygruppe, wobei diese 4 Gruppen jeweils noch 1 bis 5 Halogenatome tragen können;

50 die Phenyl- oder die Phenoxygruppe, wobei die aromatischen Substituenten noch einen bis drei Reste tragen können, ausgewählt aus einer Gruppe bestehend aus Nitro, Cyano, Halogen, C₃—C₆-Alkenyl, C₃—C₆-Alkenyloxy, C₃—C₆-Alkinyl und C₃—C₆-Alkinyloxy, wobei die letzteren 4 Reste noch zusätzlich ein bis fünf Halogenatome tragen können, C₃—C₈-Cycloalkyl, das noch eine bis drei C₁—C₄-Alkylgruppen tragen kann, C₁—C₄-Alkylthio, C₁—C₁₀-Alkoxy carbonyl, Di-(C₁—C₄)-alkylamino, C₁—C₁₀-Alkyl, C₁—C₁₀-Alkoxy, wobei die Alkyl- und Alkoxyreste noch einen der folgenden Reste tragen können: Halogen, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Alkylthio, Phenyl oder Phenoxy, wobei die aromatischen Reste ihrerseits noch einen bis drei Substituenten, ausgewählt aus einer Gruppe bestehend aus Halogen, C₁—C₄-Alkyl, partiell oder vollständig halogeniertem C₁—C₄-Alkyl, partiell oder vollständig halogeniertem C₁—C₄-Alkoxy und C₁—C₄-Alkylthio, und zusätzlich so vielen Halogenatomen, daß die Gesamtzahl ihrer Substituenten 4 oder 5 beträgt, tragen können, und wobei die Alkyl- und Alkoxyreste zusätzlich noch so viele Halogenatome tragen können, daß die Gesamtzahl ihrer Reste 2, 3, 4 oder 5 beträgt, sowie Phenoxy, das noch einen bis drei Reste tragen kann, ausgewählt aus einer Gruppe bestehend aus Halogen, C₁—C₄-Alkyl, partiell oder vollständig halogeniertem C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Alkoxy, partiell oder vollständig halogeniertem C₁—C₄-Alkoxy und C₁—C₄-Alkylthio, und das zusätzlich noch so viele Halogenatome tragen kann, daß die Gesamtzahl der Reste 4 oder 5 beträgt,

55 und wobei die Phenyl- und die Phenoxygruppe noch so viele Halogenatome tragen können, daß die Gesamtzahl ihrer Substituenten 4 oder 5 beträgt;

60 die Thienylgruppe, die noch einen bis drei Reste tragen kann, ausgewählt aus einer Gruppe bestehend aus Nitro, Halogen, C₁—C₄-Alkyl und partiell oder vollständig halogeniertem C₁—C₂-Halogenalkyl;

65

die Pyrazolgruppe, die Imidazolgruppe, die Oxazolgruppe, die Thiazolgruppe, die Isoxazolgruppe, die Isothiazolgruppe, eine Triazolgruppe, eine Oxadiazol- oder Thiadiazolgruppe, wobei die genannten Heteroaromatene an jedem substituierbaren C-Atom noch einen Rest tragen können, ausgewählt aus einer Gruppe bestehend aus Nitro, Cyano, Halogen, C₁—C₄-Alkyl, partiell oder vollständig halogeniertes C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Alkylthio und Phenyl, das seinerseits noch ein bis drei Halogenatome und/oder Methylgruppen tragen kann;

5

R⁹ Wasserstoff, C₁—C₁₀-Alkoxy, partiell oder vollständig halogeniertes C₁—C₄-Alkoxy, C₃—C₆-Alkenyloxy oder C₃—C₆-Alkinyloxy, C₁—C₄-Alkoxy-C₁—C₄-alkoxy, C₁—C₄-Alkoxy carbonyl-C₁—C₄-alkoxy, C₁—C₄-Alkyliminoxy, C₃—C₁₂-Cycloalkyloxy, Phenoxy oder Benzyloxy, wobei die Phenylgruppe jeweils noch einen bis drei Reste tragen kann, ausgewählt aus einer Gruppe bestehend aus C₁—C₄-Alkyl und C₁—C₄-Alkoxy;

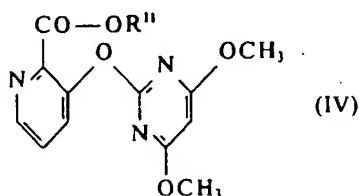
10

R¹⁰ eine C₁—C₁₀-Alkylgruppe, die unsubstituiert oder mit 1 bis 5 Halogenatomen substituiert ist und die noch einen bis drei Reste tragen kann, ausgewählt aus einer Gruppe bestehend aus Halogen, Cyano, Hydroxyl, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Alkylthio-C₁—C₄-alkyl, C₃—C₆-Cycloalkyl, Thienyl oder Phenyl, das seinerseits noch einen bis drei Substituenten tragen kann, ausgewählt aus einer Gruppe bestehend aus Halogen, C₁—C₄-Alkyl und C₁—C₄-Alkoxy; eine C₁—C₁₂-Cycloalkylgruppe, die noch einen bis drei C₁—C₄-Alkylreste tragen kann; sowie die landwirtschaftlich brauchbaren Salze der Verbindungen III;

15

C) Picolinsäurederivate der allgemeinen Formel IV

20



25

in der R¹¹ die folgende Bedeutung hat:

30

Wasserstoff, eine C₁—C₁₀-Alkylgruppe, eine C₃—C₆-Alkenylgruppe, eine C₃—C₆-Alkinylgruppe, ein Alkalimetallatom, ein Äquivalent eines Erdalkalimetallatoms, ein Ammoniumionen, das ein bis drei C₁—C₄-Alkylgruppen tragen kann, einen Rest —(CH₂)_r—CH¹²R¹³ oder einen Rest —N=CR¹⁴R¹⁵, mit

35

R¹² Wasserstoff oder Alkyl;

R¹³ Hydroxyl, Cyano, Halogen, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Alkylthio, Acetyl, C₁—C₄-Alkoxy carbonyl, partiell oder vollständig halogeniertes Acetoxy, Di-(C₁—C₄)-alkylamino, C₁—C₄-Alkylsulfonyl, Methylsulfonyloxy, Phenoxy, Phenylthio, Benzoyl, Pivaloyl, Naphthyl, Pyridyl, Phenyl, das noch einen oder zwei Nitro-, Halogen-, C₁—C₄-Alkyl-, C₁—C₄-Alkoxy-, Phenoxy- und/oder C₁—C₄-Alkoxy carbonylreste tragen kann oder Aminocarbonyl, das am Stickstoffatom einen oder zwei der folgenden Reste tragen kann: C₂—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Alkenyl und/oder Phenyl;

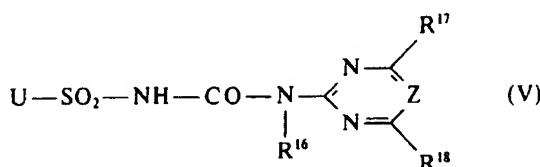
40

R¹⁴, R¹⁵ C₁—C₄-Alkyl oder R¹⁴ und R¹⁵ zusammen eine C₃—C₈-Alkylenkette;

r 0, 1 oder 2;

D) der (Hetero)aryl-Sulfonylharnstoffe der allgemeinen Formel V

45



50

wobei die Variablen die folgende Bedeutung haben:

55

R¹⁶ Wasserstoff oder Methyl;

R¹⁷ Fluor, Chlor, Methyl, Methoxy, Difluormethoxy, Methylamino oder Dimethylamino;

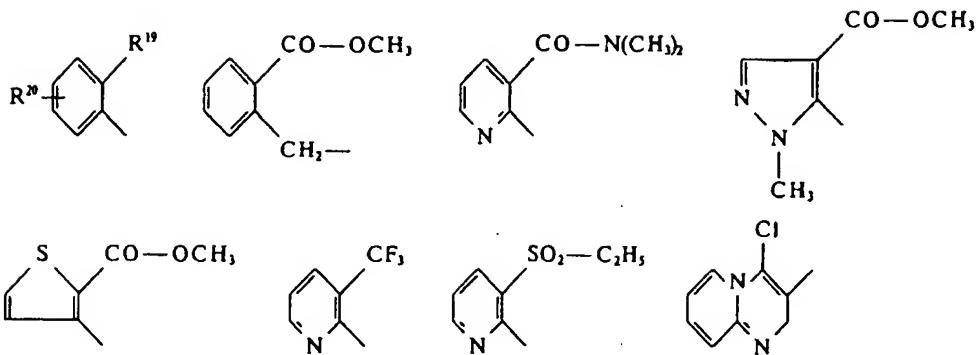
R¹⁸ Methyl, Trifluormethyl, Methoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Chlordinfluormethoxy, Ethoxy oder 2,2,2-Trifluorethoxy;

Z = CH— oder = N—;

U einer der folgenden Reste:

60

65



20 2. Herbizide Mittel nach Anspruch 1, enthaltend ein N-Dichloracetyl-diazacycloalkan I als antagonistisch wirksame Verbindung und ein Herbizid II, III oder IV im Gewichtsverhältnis 0,01 : 1 bis 10 : 1.

25 3. Verfahren zur selektiven Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs, dadurch gekennzeichnet, daß man ein N-Dichloracetyl-diazacycloalkan I als antagonistisch wirksame Verbindung und

- A) ein herbizid wirksames Imidazolin-Derivat der Formel II,
- B) ein herbizid wirksames Pyrimidin- oder Triazin-Derivat der Formel III,
- C) ein herbizid wirksames Picolinsäure-Derivat der Formel IV oder
- D) einen herbizid wirksamen (Hetero)aryl-Sulfonylharnstoff der Formel V

gemäß Anspruch 1 vor, bei oder nach der Aussaat der Kulturpflanzen, vor oder während des Auflaufens der Kulturpflanzen gleichzeitig oder nacheinander ausbringt.

30 4. Verfahren zur selektiven Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs, dadurch gekennzeichnet, daß man die Blätter der Kulturpflanzen und der unerwünschten Pflanzen im Nachauflaufverfahren mit einem N-Dichloracetyl-diazacycloalkan I als antagonistisch wirksame Verbindung und mit

- A) einem herbizid wirksamen Imidazolin-Derivat II,
- B) einem herbizid wirksamen Pyrimidin- oder Triazin-Derivat III,
- C) einem herbizid wirksamen Picolinsäure-Derivat IV oder
- D) einem herbizid wirksamen (Hetero)aryl-Sulfonylharnstoff V

35 gemäß Anspruch 1 gleichzeitig oder nacheinander behandelt.

5. Verfahren zur Verhinderung der Schädigungen von Kulturpflanzen durch

- A) herbizid wirksame Imidazolin-Derivate II,
- B) herbizide Pyrimidin- oder Triazin-Derivat III,
- C) herbizide Picolinsäure-Derivate IV oder
- D) herbizid wirksame (Hetero)aryl-Sulfonylharnstoffe V

40 gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Saatgut der Kulturpflanzen mit einer antagonistisch wirksamen Menge eines N-Dichloracetyl-diazacycloalkans der Formel I gemäß Anspruch 1 behandelt.

45 6. Verfahren gemäß den Ansprüchen 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Kulturpflanzen Gerste, Weizen, Mais, Kultursorghum und Reis sind.

50

55

60

65

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.